

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein

Impedanzspektroskopie an Anodenkatalysatoren für Membranbrennstoffzellen

Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Dipl. - Ing. Marian Mazurek
aus Bartoszyce (Polen)

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fueß
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Wendt
Tag der Einreichung:	30.01.2006
Tag der mündlichen Prüfung:	20.02.2006

Darmstadt 2006

D17

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereiches Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt von Juli 2003 bis Dezember 2005 unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fueß angefertigt. Finanziell unterstützt wurde die Arbeit aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und mit einem Graduiertenstipendium des Landes Hessen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fueß möchte ich Dank aussprechen, für die Möglichkeit die Promotion hier durchzuführen und die Freiheit eigenverantwortlich handeln zu dürfen.

Frau Dr. Christina Roth danke ich für die gute fachliche Betreuung, ihre Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Ein großes Dankeschön gilt Herrn Prof. Dr. H. Wendt, für die fachliche Unterstützung und für die anspruchsvollen Diskussionen.

Ein besonderer Dank gebührt auch H. Mohren und J. Ch. Jaud für ihre umgehende Hilfe bei technischen Fragen. Das gilt insbesondere auch für Herrn M. Weber für seine Unterstützung bei elektronischen Problemen.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Kollegen Dr. N. Benker, für deren Hilfe bei TEM-auswertungen, F. Scheiba und Lars Giebeler für deren Diskussionsbereitschaft.

Bei allen anderen Kollegen des Fachgebiets Strukturforschung bedanke ich mich für die interessante gemeinsame Zeit.

Mein aufrichtiger Dank geht an meine Eltern, die mich nach ihren Möglichkeiten unterstützt und gefördert haben.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Lande Hessen für die Finanzierung dieser Arbeit.

Ein herzlicher Dank an Erika für die großartige Unterstützung und viel Geduld.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
2 DIE ERFINDUNG DER BRENNSTOFFZELLE	3
2.1 Brennstoffzellentechnologie	5
2.1.1 Wasserstoff – Brennstoff der Zukunft	7
2.1.2 Niedertemperaturbrennstoffzellen	8
2.1.3 Mittel- und Hochtemperatur -Brennstoffzelle	9
2.1.4 Andere Brennstoffzellen-Typen	11
2.2 Nähere Zukunft der BZ-Technologie.....	12
3 REAKTIONEN IN DER BRENNSTOFFZELLE.....	17
3.1 Kinetik der Elektrode	17
3.2 Wirkungsgrad der Brennstoffzelle und der Carnot-Faktor in Wärmekraft- maschinen	20
3.3 Anodenreaktionen	22
3.4 Kathodenreaktion.....	24
3.5 Reformatbetrieb	25
3.6 Methanolbetrieb	28
4 EXPERIMENTELLES	33
4.1 Präparation der verwendeten Katalysatoren.....	33
4.1.1 Mischungen aus zwei Katalysatoren	34
4.1.2 Alkohol-Reduktionssynthese	38
4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) vor und nach dem Betrieb	41
4.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgen- fluoreszenzanalyse (EDX)	43
4.5 UI-Messungen und elektrochemische Aktivität	43
4.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	45
4.7 Andere Charakterisierungsmethoden	46
5 GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMISCHEN IMPEDANZ- SPEKTROSKOPIE	51
5.1 Definition der Impedanz.....	51

5.2 Elemente des elektrischen Ersatzschaltbildes.....	55
5.2.1 Widerstand.....	56
5.2.2 Herleitung der Impedanz einer Kapazität.....	56
5.2.3 Induktivität	58
5.2.4 Serielle und parallele Elementverbindungen des elektrischen Stromkreislaufes.....	59
5.3 Elemente und entsprechende Reaktionen in der Zelle	61
5.3.1 Elektrolytwiderstand	61
5.3.2 Polarisationswiderstand.....	62
5.3.3 Durchtrittswiderstand	63
5.3.4 Diffusion – Warburg-Impedanz.....	65
5.3.5 Diffusion – Nernst-Impedanz	67
5.3.6 Doppelschichtkapazität	69
5.3.7 Constant phase element (CPE)	70
5.3.8 Virtuelle Induktivität.....	71
5.4 EIS-Spektrum	72
5.4 EIS-Modelle	73
5.4.1 Basis-Modell.....	74
5.4.2 Modelle aus der Literatur	75
5.4.2.1 Modelle von Andreass et al.....	76
5.4.2.2 Modelle von Ciureanu et al.	76
5.4.2.3 Modelle von Schiller und Wagner	78
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	83
6.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	83
6.1.1 XRD-Untersuchung von reinen Pt- und Ru-Katalysatoren nach der Temperaturbehandlung	84
6.1.2 PtRu-Mischsysteme vor dem Betrieb.....	85
6.1.3 PtRu-Mischsysteme – vor und nach dem Betrieb	87
6.1.4 Katalysatoren hergestellt über Alkohol-Reduktionssynthese – EspinaTek	91
6.1.4.1 XRD-Untersuchung von monometallischen Katalysatoren nach der Synthese..	91
6.1.4.2 Binäre und ternäre Katalysatoren vor und nach dem Betrieb.....	92
6.1.5 Behandlung des Katalysators (EspinaTek) in H ₂ -Atmosphäre	93
6.2 Untersuchung verschiedener Katalysatoren im Transmissionselektronen- mikroskop (TEM).....	96
6.2.1 Monometallische und binäre Katalysatoren mittels Alkohol-Reduktionssynthese.....	96
6.2.2 Ternäre Katalysatoren über Alkohol-Reduktionssynthese	98
6.2.3 Behandlung der Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese in einer Wasserstoffatmosphäre	99
6.3 Strom-Spannungsmessungen und elektrochemische Aktivität.....	100
6.3.1 Mischungs-Katalysatoren	100
6.3.2 Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese (EspinaTek)	102
6.4 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie	104
6.5 Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop	115
6.6 EXAFS	117

6.7 Diskussion	119
7 ZUSAMMENFASSUNG	121

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1 Sir William Grove und seine entwickelte Stromquelle: Platinelektroden in Reagenzgläsern mit Wasserstoff und Sauerstoff, getaucht in Schwefelsäure als Elektrolyt
- Abb. 2.2 Alkalische Brennstoffzelle PC3A-2 der NASA.
- Abb. 2.3 Das Prinzip der PEM - Brennstoffzelle – modellhafter Aufbau.
- Abb. 2.4 Energieverbrauch in der Welt
- Abb. 2.5 Schemata von Stromerzeugungssystemen mit regenerativen Energiequellen
- Abb. 2.6 Brennstoffzellen als elektrische Energiequelle der Zukunft - bisherige Projekte:
a) Hausbrennstoffzelle, b) Notstromversorgung und c) Autotram
- Abb. 3.1 An der Zelle simulierte Spannungsverluste (oben beschriebene Gleichung)
- Abb. 3.2 Übersicht über eine Membran-Elektroden-Einheit
- Abb. 3.3 Energiewandlung am Beispiel Brennstoffzelle und Wärmekraftmaschinen.
- Abb. 3.4 Thermodynamischer Wirkungsgrad für Brennstoffzellen und Carnotscher Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen für den Carnot-Prozess bei der oxidativen Wasserstoffoxidation, die eine negative Reaktionsentropie besitzt (bei Austrittstemperatur $T_2 = 298,15 \text{ K}$ und Druck $p = 101,325 \text{ kPa}$)
- Abb. 3.5 Vulkan-Kurve der maximalen H_2 -Austauschstromdichten gegen die mittlere H_2 -Adsorptionsenthalpie des atomaren Wasserstoffs nach Wasserstoffoxidation an verschiedenen Metallen
- Abb. 4.1 Anzahl von Atomen mit entsprechender Anzahl von Nachbaratomen bei verschiedener Partikelgröße.
- Abb. 4.2 Durchschnittliche Größe von Pt und Ru abhängig von der Behandlungstemperatur; XRD- und TEM-Messungen
- Abb. 4.3 Durch RFA ermittelte Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen
- Abb. 4.4 Sprüh-Stand für die MEA-Präparation
- Abb. 4.5 Bild des Teststands für die Untersuchung von PEM-Brennstoffzellen
- Abb. 5.1 Definition des Ohmschen Widerstands

Abb. 5.2 Graphische Darstellung von Wechselstrom (i) und Wechselspannung (u) mit Frequenz (ω) vs. Zeit (t)

Abb. 5.3 Darstellung einer Impedanz mittels Nyquist-Plot

Abb. 5.4 Darstellung mittels Bode-Plot

Abb. 5.5 Impedanz eines idealen Widerstands auf dem Nyquist-Plot ($R = 1\Omega$)

Abb. 5.6 Impedanz eines idealen Kondensators im Nyquist-Plot ($C = 1F$, Frequenz von 0,16 mHz bis 10 kHz)

Abb. 5.7 Impedanz einer idealen Spule im Nyquist-Plot ($L=1H$, Frequenz von 1 μ Hz bis 0,16Hz)

Abb. 5.8 Serielle Verbindung der Elemente

Abb. 5.9 Parallele Verbindung der Elemente

Abb. 5.10 Ersatzschaltbild mit serieller und paralleler Verbindung der Elemente (a) und graphische Darstellung der Impedanz im Nyquist-Plot (b)

Abb. 5.11 Graphische Darstellung der Finite Length Warburg: Short Circuit Terminus (a) und Open Circuit Terminus (b), bei $RW = 1000$, $TW = 0.1$, $\phi = 0.5$; Z' – Realteil und Z'' – Imaginärteil der Impedanz

Abb. 5.12 Diffusionschicht und hydrodynamische Grenzschicht einer stromführenden Elektrode

Abb. 5.13 Graphische Darstellung einer Doppelschicht zwischen Metallelektrode und Elektrolyt

Abb. 5.14 Impedanzdarstellung CPE bei Variation des Parameters ϕ bei Frequenzen von 0,5 Hz bis 25 kHz ($A = 1F \cdot cm^{-1} \cdot s^{-\phi}$)

Abb. 5.15 Modell einer elektrochemischen Halbzelle (a) und die entsprechende EIS-Messung (b) in einem Nyquist-Plot dargestellt

Abb. 5.16 Modell einer kompletten elektrochemischen Zelle mit Anschlüssen

Abb. 5.17 Einfaches Modell einer elektrochemischen Zelle

Abb. 5.18 EIS-Modell der Zelle mit den beschriebenen Elektroden (Anode links, Kathode rechts)

Abb. 5.19 EIS-Modell der gesamten Zelle nach Andreaus et al.

Abb. 5.20 EIS-Modell der Kathode nach Andreaus et al.

Abb. 5.21 EIS-Modell der Brennstoffzelle mit H_2/H_2 -Versorgung nach Ciureanu et al.

Abb. 5.22 EIS-Modell der Brennstoffzelle mit H_2/H_2+CO -Versorgung nach Ciureanu et al.

Abb. 5.23 Verbessertes EIS-Modell der Brennstoffzelle mit H_2/H_2+CO -Versorgung nach Ciureanu et al.

Abb. 5.24 EIS-Modell der Zelle in normalem Betrieb und mit CO-Vergiftung nach Schiller und Wagner

Abb. 5.25 EIS-Modell der Zelle mit CO-Vergiftung nach Wagner

Abb. 6.1 Röntgenpulverdiffraktogramm und die Rietveld-Verfeinerung eines gemischten PtRu900-Katalysator, gemessen vor dem Betrieb

- Abb. 6.2 Röntgenpulverdiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen behandelten Pt-Katalysatoren der Fa. E-TEK
- Abb. 6.3 Röntgenpulverdiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen behandelten Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK
- Abb. 6.4 Röntgenpulverdiffraktogramme des gemischten und legierten PtRu-Katalysators der Fa. E-TEK
- Abb. 6.5 Röntgenpulverdiffraktogramme gemischter PtRu-Katalysatoren der Fa. E-TEK nach Temperaturbehandlung des Pt oder des Ru
- Abb. 6.6 Diffraktogramme von einer Mischung thermisch unbehandelter Pt-Ru Katalysatoren der Fa. E-TEK vor und nach Betrieb in einer Brennstoffzelle
- Abb. 6.7 Diffraktogramme von ausgewählten Mischkatalysatoren nach Temperaturbehandlung bei 700 °C für Pt und unbehandeltes Ru (a) und bei 700 °C getempertes Ru unbehandeltes Pt (b) der Fa. E-TEK
- Abb. 6.8 Diffraktogramme von allen hergestellten Mischkatalysatoren nach dem Betrieb
- Abb. 6.9 Diffraktogramme der Einzelmetallkatalysatoren hergestellt über die Alkohol-Reduktionssynthese
- Abb. 6.10 Diffraktogramme von einer PtRuC-Legierung (EspinaTek) vor und nach dem Betrieb
- Abb. 6.11 Diffraktogramme von ausgewählten gemischten PtRuMoC-Katalysatoren (EspinaTek) und den entsprechenden Legierungen vor und nach dem Betrieb
- Abb. 6.12 Diffraktogramme von Pt-Katalysator vor und nach der Behandlung im Ofen
- Abb. 6.13 Diffraktogramme von Ru-Katalysator vor und nach der Behandlung im Ofen
- Abb. 6.14 Diffraktogramme des PtRu-Mischkatalysators vor und nach der Behandlung im Ofen
- Abb. 6.15 TEM-Aufnahme von Pt-Katalysatoren auf Ruß (Vulcan XC-72): a) Pt-Espinatek und b) Pt-E-TEK
- Abb. 6.16 TEM-Aufnahme von Ru-Katalysatoren konventionell hergestellt (a) und mit geänderter Reaktionszeit und Reaktionstemperatur (b)
- Abb. 6.17 TEM-Aufnahmen bimetallischer PtRu (a) und PtMo (b) Legierungskatalysatoren
- Abb. 6.18 TEM-Aufnahme einer PtRuMo-Legierung nach der Synthese (a) und einer PtRuMo-Mischung nach dem Betrieb (b)
- Abb. 6.19 Darstellung der aus TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößenverteilung der einzelnen Katalysatoren (Alkohol-Reduktionssynthese)
- Abb. 6.20 TEM-Aufnahmen von a) Pt- und b) Ru-Katalysatoren nach der Behandlung in Wasserstoffatmosphäre
- Abb. 6.21 TEM-Aufnahmen einer PtRu-Mischung vor (a) und nach (b) der Behandlung in Wasserstoffatmosphäre
- Abb. 6.22 Strom-Spannungskennlinien von zwei ausgewählten Mischungs-Katalysatoren im Vergleich mit einem kommerziellen PtRu-Katalysator im Wasserstoffbetrieb

- Abb. 6.23 Aktivität aller Mischungs-Katalysatoren für verschiedene Brennstoffe
- Abb. 6.24 Strom-Spannungskennlinien von ausgewählten Espinatek-Katalysatoren im Vergleich mit einem kommerziellen PtRu-Katalysator im Wasserstoffbetrieb
- Abb. 6.25 Aktivität von ausgewählten Katalysatoren mit verschiedenen Brennstoffen, L und M bezeichnet entsprechend Legierung und Mischung
- Abb. 6.26 Ohmscher Widerstand der Zelle als Funktion vom Durchmesser der Katalysatorpartikel bei konstanter Größe von Pt (2,5 nm) ▲ bzw. von Ru (2,4 nm) ■
- Abb. 6.27 Bode-Plot eines Pt500Ru-Mischkatalysators im Wasserstoffbetrieb, gemessen bei verschiedenen Zellpotentialen
- Abb. 6.28 Nyquist-Plot eines PtRu900-Mischkatalysators bei einem Zellpotential von ca. 500mV, gemessen mit verschiedenen Brennstoffen
- Abb. 6.29 Nyquist-Plot verschiedener Mischkatalysatoren im Wasserstoffbetrieb bei einem Zellpotential von ca. 450mV
- Abb. 6.30 EIS-Modelle für die Messungen im Wasserstoffbetrieb: mit zwei (a und b) und drei (c) Zeitkonstanten und mit zwei Zeitkonstanten und zusätzlicher Berücksichtigung der Porosität der Elektroden
- Abb. 6.31 Messdaten und entsprechende Anpassung im Nyquist-Plot (links) und im Bode-Plot (rechts), es wurde ein Modell mit nur zwei Zeitkonstanten verwendet
- Abb. 6.32 Nyquist-Plot eines Pt500Ru-Mischkatalysators im Wasserstoffbetrieb, gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials
- Abb. 6.33 EIS-Modell für die Messungen im Reformatbetrieb
- Abb. 6.34 Nyquist-Plot eines Pt500Ru Mischkatalysator im Reformatbetrieb (H₂+75 ppm CO), gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials
- Abb. 6.35 Die Werte aus der Simulation der untersuchten Mischkatalysatoren im Reformatbetrieb (H₂ + 75 ppm CO), gemessen bei ca. 750 mV
- Abb. 6.36 Nyquist-Plot eines PtRu000 (links) und PtRu700 (rechts) Mischkatalysator im Reformatbetrieb (H₂ + 150 ppm CO), gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials
- Abb. 6.37 Die Werte aus der Simulation der untersuchten Mischkatalysatoren im Reformatbetrieb (H₂ + 150 ppm CO), gemessen bei ca. 720 mV
- Abb. 6.38 Nyquist-Plot von PtRu000 (links) und PtRu500 (rechts) Mischkatalysatoren im Methanolbetrieb, gemessen mit Variation der Stromstärke bzw. des Zellpotentials
- Abb. 6.39 EIS-Modell für die Messungen im Reformat- und Methanolbetrieb
- Abb. 6.40 Die Werte aus der Simulation der untersuchten Mischkatalysatoren im Methanolbetrieb, gemessen bei ca. 330 mV
- Abb. 6.41 REM-Aufnahme der Anode vor (links) und nach (rechts) dem Betrieb, PtRu Mischung

Abb. 6.42 REM-Aufnahme von MEA-Querschnitten vor und nach dem Betrieb, PtRu
Mischung an der Anode

Abb. 6.43 EXAFS-Messung des Pt-Katalysators an der Pt L3-Kante

Abb. 6.44 EXAFS-Messung des PtRu-Mischkatalysators an der Pt L3-Kante

Abb. 6.45 EXAFS-Messung des Ru-Katalysators an der Ru K-Kante

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1 Allgemeine Daten zum Wasserstoff

Tab. 2.2 Vergleich der Niedertemperaturbrennstoffzelltypen

Tab. 2.3 Mittel- und Hoch-Temperaturbrennstoffzellen

Tab. 4.1 Bezeichnung der kalzinierten und gemischten Katalysatoren

Tab. 4.2 Zusammenstellung über Alkohol-Reduktionssynthese hergestellter Katalysatoren

Tab. 5.1 Definition der Elemente des Ersatzschaltbildes und ihre Impedanzen.

Tab. 6.1 Mittlere Partikelgröße aus Rietveld-Verfeinerungen für die verschiedenen temperaturbehandelten Pt- und Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK

Tab. 6.2 Die Gitterkonstante aus Rietveld-Verfeinerungen eines gemischten und eines legierten PtRu-Katalysators der Fa. E-TEK

Tab. 6.3 Gitterkonstanten und mittlere Partikelgrößen von Mischkatalysatoren, über Rietveld-Verfeinerung bestimmt; hdp-Struktur des Rutheniums tritt nach dem Betrieb nicht mehr auf.

Tab. 6.4 Gitterkonstanten und mittlere Partikelgrößen des PtRu-Mischkatalysators, über Rietveld-Verfeinerung bestimmt, vor und nach der Behandlung im Ofen

Tab. 6.5 Ergebnisse der EDX-Messung von PtRu- und PtMo-Katalysatoren

Tab. 6.6 Ergebnisse der EDX-Messung (Mittelwert) von PtRuMo-Katalysatoren aus Abbildung 6.18

Tab. 6.7 Aktivitätswerte der Mischungs-Katalysatoren für die Messungen im Methanolbetrieb

Tab. 6.8 Aktivitätswerte der Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese für die Messungen im Methanolbetrieb

Tab. 6.9 Fit-Werte für die Modelle aus der Abbildung 4

Abkürzungsverzeichnis

AC	Wechselstrom
AFC	Alkalische Brennstoffzelle – engl. <i>Alkaline Fuel Cell</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle - engl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
EDX	energiedispersive Röntgen-Fluoreszenzanalyse - engl. <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis</i>
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopiefineinstruktur – engl. <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FWHM	Halbwertsbreite des Reflexes
GDL	Gasdiffusionsschicht - engl. <i>Gas Diffusion Layer</i>
HASYLAB	engl. <i>Hamburg Synchrotron Laboratory</i>
hdp	hexagonal-dichtgepackte Struktur
kfz	kubisch-flächenzentrierte Struktur
MEA	Membran-Elektroden-Einheit - engl. <i>Membrane-Electrode-Assembly</i>
MCFC	Karbonatschmelzenbrennstoffzellen - engl. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
NASA	engl. <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode, Referenzelektrode
OCV	Leerlaufspannung - engl. <i>Open Circuit Voltage</i>
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle - engl. <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>
PDA	Mobiles elektronisches Kleingerät
PEMFC	Membranbrennstoffzelle - engl. <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscope
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle - engl. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie – engl. <i>Transmission Electron Microscopy</i>
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie – engl. <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie - engl. <i>X-Ray Diffraction</i>
ZFC	Zink Brennstoffzelle - engl. <i>Zinc Fuel Cell</i>

Symbolverzeichnis

a	Gitterkonstante
A	Elektrodengröße Fläche im Elektrolyt
b	Tafel-Anstieg (Steigung)

c	Gitterkonstante
c^0	Anfangskonzentration
C	Kapazität
C^*	Bulkkonzentration der diffundierenden Spezies
C_{dl}	Doppelschichtkapazität - engl. <i>Double Layer Capacitance</i>
C_{el}	Elektrolytkapazität
C_g	geometrische Kapazität
C_O	Konzentration des Oxidationsmittels an der Elektrodenoberfläche
C_O^*	Konzentration des Oxidationsmittels im Bulk
C_R	Konzentration des Reduktionsmittels an der Elektrodenoberfläche
C_R^*	Konzentration des Reduktionsmittels im Bulk
d	Partikeldurchmesser
d	Abstand zwischen den Elektroden
D	Diffusionskoeffizient
D_a	Diffusionskoeffizient der Spezies a
D_O	Diffusionskoeffizient des oxidierten Partners des Redoxsystems
D_R	Diffusionskoeffizient des reduzierten Partners des Redoxsystems
D_{XRD}	mittlere Partikelgröße XRD
E	Potential
E_{GF}	Grenzflächenpotential
E_{oc}	OCV-Potential
E_{rev}	theoretischen Gleichgewichts-Zellspannung
f	Frequenz
F	Faraday Konstante
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
i_0	Stromamplitude
i_0^*	Austauschstromdichte bei normalen Bedingungen
i_a	gemessene Stromdichte bei 600 mV bzw. 300 mV
i_{H2}	gemessene Stromdichte bei 600 mV bzw. 300 mV im H ₂ -Betrieb für Pt-ETEK
I	Stromstärke
I_{korr}	Korrosionsstrom
j	imaginäre Einheit
j_F	Faraday'schen Stromdichte
k	Leitfähigkeit des Elektrolyten
l	Länge im Elektrolyt
n	Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen in einer Elektrodenreaktion (Elektrodenreaktionswertigkeit)
K	Scherrerkonstante
L	Induktivität
L_K	Pseudoinduktivität

P	Druck
R	Gaskonstante Widerstand
R_a	Ladungstransferwiderstand der Anode
R_k	Ladungstransferwiderstand der Kathode
R_{el}	Elektrolytwiderstand
R_{ct}	Durchtrittswiderstand
R_N	Realteil der Nernst-Impedanz
R_p	Polarisationswiderstand
R_W	Warburg-Parameter
R_Ω	Ohmsche Widerstand
S	spezifische Oberfläche
T	Temperatur
T_W	Warburg-Parameter
u_0	Spannungsamplitude
U	Zellspannung
U_0	Leerlaufspannung – engl. <i>Open circuit Voltage</i> (OCV)
U_{rev}	thermodynamische Gleichgewichtsspannung
W	Warburg-Impedanz
X	Reaktanz (Blindwiderstand)
X_C	kapazitive Reaktanz
X_L	induktive Reaktanz
Y	Parameter der Cagliotti-Funktion
Z	Durchtrittswertigkeit
Z	Impedanz
$ Z $	Impedanzbetrag
Z_C	Impedanz der Kapazität
Z_{eq}	Gesamtimpedanz
Z_L	Impedanz der Induktivität
Z_O	Warburg-Impedanz - <i>Open Circuit</i> Terminus
Z_N	Nernst-Impedanz
Z_R	Impedanz des Widerstands
Z_S	Warburg-Impedanz - <i>Short Circuit</i> Terminus
Z_W	Warburg-Impedanz

A	Reaktionsordnung
α_a	anodischer Durchtrittsfaktor
α_k	anodischer Durchtrittsfaktor
Δ	Dicke der Nernst-Diffusionsschicht
ΔG	freie Reaktionsenthalpie

ΔG^0	freie Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie
ε_0	Dielektrizitätskonstante (absolute Dielektrizitätskonstante)
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante
η	Überspannung
η_{max}^{BZ}	maximale theoretische elektrische Wirkungsgrad (Gibbs'scher Wirkungsgrad)
η_{max}^c	theoretische energetische Wirkungsgrad des Carnotische-Prozesses
θ	Beugungswinkel
θ_{CO}	CO-Bedeckungsgrad
λ	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
μ	chemisches Potential
ρ	Dichte des Elektrolyten
ρ_{Pt}	Dichte des Platins
σ	Warburg-Koeffizient
σ_E	Ladungsdichte
τ	Zeitkonstante
φ	Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung
χ^2	Schätzer bei Methode der kleinsten Quadrate
ω	Kreisfrequenz

Kapitel 1

1 Einleitung

Die heutige Situation auf dem Energiemarkt verlangt von uns eine Suche nach neuen bzw. alternativen Methoden für die Energiegewinnung, die für das Leben notwendig ist. Obwohl immer sparsamere Geräte verwendet werden, wächst der Energieverbrauch, was mit der kontinuierlichen technischen Entwicklung zusammenhängt. Als eine Lösung kann die Brennstoffzellentechnologie dienen, die eine effizientere Umwandlung der Energie aus den Energieträgern (Erdöl, Erdgas, usw.) ermöglicht. Diese entsteht bei der direkten Energieumwandlung des Brennstoffs in nutzbare Energie (elektrische und zusätzliche Wärme). Im Vergleich mit konventionellen Methoden, wie z.B. in einem Elektrokraftwerk entsteht sie schon in einem Umwandlungsprozess (chemisch \rightarrow elektrisch), was zu kleineren Verlusten bei Zwischenprozessen führt.

Die Art verwendeter Materialien hängt hauptsächlich vom Typ der Brennstoffzelle ab, d.h. von der Arbeitstemperatur bzw. dem verwendeten Brennstoff. In der vorliegenden Arbeit wurde die PEM-Brennstoffzelle untersucht, die als Elektrolyt eine feste protonenleitende Membran besitzt und mit Wasserstoff, Reformatgas bzw. Methanol als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel versorgt wird.

Bisherige Untersuchungen dieser Brennstoffzelle haben die besten Ergebnisse bei Verwendung von Platin als Katalysator erzielt, jedoch nur für reinen Wasserstoff. Bei Verwendung anderer Brennstoffe kommt es an der Anode zur Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid und einem starken Leistungsabfall der Zelle. Dieser negative Einfluss kann durch die Verwendung eines Ko-Katalysators (z.B. Ruthenium) vermieden werden, der eine schnellere Oxidation von CO zu CO₂ ermöglicht.

Um eine höhere elektrochemische Aktivität und zugleich einen preisgünstigeren Katalysator zu erhalten, werden weitere Metalle, wie z.B. Molybdän, zugesetzt. Außer der höheren Aktivität ist auch entsprechend eine bessere Langzeitstabilität des Katalysators zu erreichen (z.B. von 10000 bis 40000 Arbeitsstunden).

Bisherige Untersuchungen ergaben, dass diese Voraussetzungen durch Katalysatoren erfüllt sind, welche als Legierung hergestellt wurden (z.B. PtRu, PtRuMo, usw.). Es wird in der Literatur aber auch diskutiert, ob nicht legierte, sondern nur mechanisch gemischte

Katalysatoren genauso gute Katalysatoren sein können. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Frage als ein Schwerpunkt nachgegangen. Dazu wurde die Partikelgröße aktiver Nanoteilchen variiert, um den Einfluss der Partikelgröße zu untersuchen und einen optimalen Katalysator zu finden. Durch Mischung können entsprechende Katalysatoren (Metalle, Partikelgröße, Verhältnis) für bestimmte Brennstoffe schnell und unkompliziert hergestellt werden.

Ein anderes Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Katalysatoren, die mittels einer Alkohol-Reduktionssynthese hergestellt wurden. Diese Methode ist eine Alternative zu anderen Herstellungsmethoden, die relativ einfach, schnell und preisgünstig ist. Mit dieser Methode wurden legierte Katalysatoren hergestellt aber auch Monokatalysatoren, die für eine weitere Herstellung von Mischkatalysatoren benötigt wurden.

Die Katalysatoren wurden mit einer Kombination von mehreren Charakterisierungsmethoden untersucht. *Ex-situ* Untersuchungen wurden vor und nach dem Betrieb und *in-situ* Messungen während des Betriebs durchgeführt. Für die strukturelle Untersuchung wurden Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet, um Informationen über kristalline Phasen und mittlere Partikelgrößen zu erhalten. Die Zusammensetzung des Katalysators wurde mittels energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Die elektrochemische Aktivität des Katalysators wurde über Strom-Spannungsmessungen ermittelt. Die Brennstoffzellenkatalysatoren wurden *in-situ* mittels Impedanzspektroskopie (EIS) unter realen Bedingungen der Zelle geprüft. Die Untersuchungen betreffen in diesem Fall eine komplette Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Für ein besseres Verständnis der Katalysatoren wurden noch Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

Kapitel 2

2 Die Erfindung der Brennstoffzelle

Seit Tausenden von Jahren hat die Menschheit versucht, sich das Leben leichter und einfacher zu gestalten. Wir haben gelernt, wie man Feuer nutzen kann, um Wärme zu spüren oder Nahrungsquellen zu erschließen. Dieser lange Weg hat den Menschen durch die Holz-, Stein-, Eisen- und Glas- Zeit geführt. Eine der größten technologischen Entwicklungen war der Übergang von den Dampfmaschinen zu Elektro- und Verbrennungsmotoren. Viele herausragende Entdeckungen erfolgten im 19. Jahrhundert. Nützliche Werkzeuge und Dinge für den alltäglichen Gebrauch wurden erfunden oder weiterentwickelt, z.B. die Glühbirne, anstatt einer Wachskerze oder Öllampe. Ein Mann, der durch die Arbeiten des deutsch-schweizerischer Chemikers Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) angeregt wurde [1], zur Entwicklung und Verbesserung unseres Lebens beizutragen, ist Sir William Grove (1811-1896), britischer Anwalt und Richter [1-3]. Im Jahr 1845 baute dieser die Bogenlampe. Einige Jahre früher, im Jahr 1839, beschäftigte er sich mit der Elektrolyse von Schwefelsäure.

Die Elektroden wurden aufgrund von Korrosionsproblemen aus reinem Platin gefertigt. Während einer Untersuchung stellte Grove fest, dass der Strom beim Verbinden zweier Kabel weiterfloss, obwohl sie aus der Stromquelle entfernt wurden, und zwar in die entgegengesetzte Richtung. Während der Elektrolyse entstand Wasserstoff an der einen, Sauerstoff an der anderen Elektrode. Beim Kurzschluss dagegen gab der Wasserstoff Elektronen ab (Oxidation), die durch das Kabel zur Gegenelektrode flossen und vom Sauerstoff aufgenommen wurden (Reduktion). Die Gase erzeugten die Energie, worauf Grove seine Konstruktion „Gas – Batterie“ nannte [4,5]. Die Gasmengen in der Elektrodennähe waren zu gering und auch die Kapazität der neuen Energiequelle zu klein für die praktische Anwendung. Ein anderes Problem lag in der sehr niedrigen Spannung und der Korrosion der Elektroden. Die geringe Spannung seiner Energiequelle wurde durch die Verbindung vieler Einzelzellen gelöst. Leider fand Grove keine Lösung für die kontinuierliche Gasversorgung. Im Jahr 1842 gab Sir William Grove diesem System den Namen „Gas-Kette“ (Abb. 2.1).

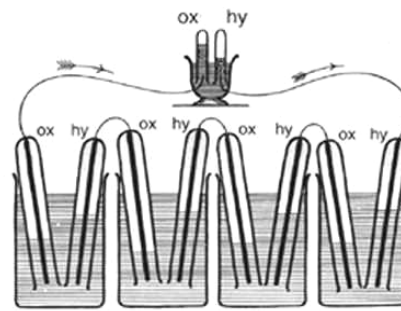


Abb. 2.1 Sir William Grove und seine entwickelte Stromquelle: Platinelektroden in Reagenzgläsern mit Wasserstoff und Sauerstoff, getaucht in Schwefelsäure als Elektrolyt

Die Weiterentwicklung der Brennstoffzelle wurde durch andere Wissenschaftler übernommen. Der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald demonstrierte am Ende des 19. Jahrhunderts, dass die Brennstoffzelle einen viel höheren Wirkungsgrad besitzt als Verbrennungsmotoren. Im Jahr 1889 publizierten Ludwig Mond und Karl Langer ihre Untersuchungen zu einer weiterentwickelten „Gas-Batterie“. Sie verwendeten poröse Elektroden aus Gold und Platin und erzielten eine Spannung von 730 mV. Allerdings war die Stromstärke gering und nahm ebenso, wie die Spannung der Kette, mit der Zeit ab. Trotz der geschilderten Probleme arbeiteten auch die beiden Nobelpreisträger Fritz Haber (1868-1934) und Walter Nernst (1864-1941) an der Weiterentwicklung der Brennstoffzelle. Am Ende waren es jedoch Francis Tom Bacon (1904-1992) und seine Arbeitsgruppe, die die Brennstoffzelle zur Anwendung brachten. Im Jahr 1950 wurde die erste Zelle mit alkalischen Elektrolyt gebaut. Die Elektroden wurden aus gepresstem Nickelpulver hergestellt, um das Gas kontinuierlich liefern zu können und so den Kontakt mit dem Elektrolyten zu gewährleisten. Nickel als Elektrodenmaterial hat es zusätzlich ermöglicht, die Kosten für dieses System zu senken. Trotz vieler Versuche hat die größte Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnologie erst im „kalten Krieg“ stattgefunden. Die Brennstoffzelle wurde als Energiequelle in Satelliten und Raumfahrzeuge eingebaut und nebenbei sollte sie auch als Wasserquelle für die Menschen im All dienen. Die Brennstoffzelle wurde anstelle von Batterien und Solarzellen wegen ihrer größeren Leistung im Verhältnis zum Gewicht gewählt. Nachteile der Alkalischen Brennstoffzelle (engl. Alkaline Fuel Cell - AFC) sind jedoch immer noch hohe Produktionskosten und relativ kurze Lebensdauer. Außerdem kann man mit ihr Reformatgas, das Kohlendioxid enthält nicht verstromen. Die erste bedeutsame Anwendung der neuen Technologie war zwischen 1960-1965 die Installation der PC3A-2 der Firma Pratt&Whitney Aircraft für das bemannte Raumschiff Apollo der NASA (Abb. 2.2).

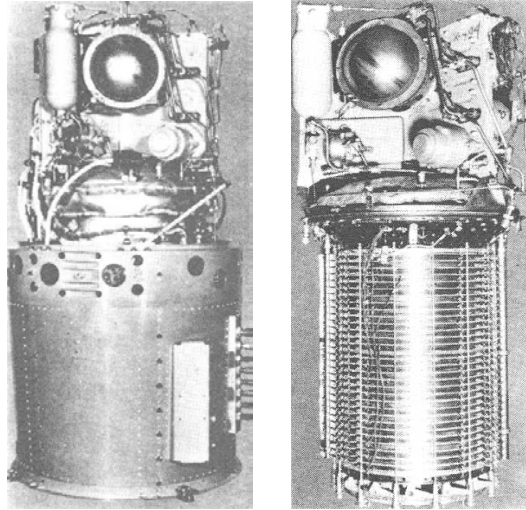


Abb. 2.2 Alkalische Brennstoffzelle PC3A-2 der NASA.

2.1 Brennstoffzellentechnologie

Die Brennstoffzelle ist ein Energiewandler, der direkt aus der Verbrennungsenergie des Brennstoffes elektrische Energie durch elektrochemische Reaktionen mit sehr hohem Wirkungsgrad erzeugt. Zur Zeit gibt es auf dem Markt viele Typen von Brennstoffzellen, die für verschiedene Zwecke entwickelt wurden. Es ist möglich, sie nach Brennstoff, Arbeitstemperatur oder Elektrolyten zu klassifizieren. Das Prinzip wird am Beispiel der PEM-Brennstoffzelle (**P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell) erklärt. Die PEMFC wurde in letzter Zeit am meisten untersucht und für den mobilen Einsatz entwickelt. Zum Einsatz kam sie bereits als elektrochemische Energiequelle für Laptops, Autos und in „Insel-Systemen“ [6]. Die Energieerzeugung und der Wirkungsgrad sind weniger stark abhängig von der Temperatur als z.B. im Carnotzyklus von Verbrennungskraftmaschinen (s. Bild in Kapitel 3.2). Sie ist natürlich kein „perpetuum mobile“ und es entstehen verschiedene Verluste in der Membran, den Elektroden und anderen Komponenten der Zelle [7,8]. Trotz der nicht perfekten Bauelemente kann ihr Wirkungsgrad Werte von bis zu 60 % erreichen. Der Vorteil ist auch die niedrige Arbeitstemperatur (ca. 80°C) und relativ große Leistungsdichten.

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist vergleichbar mit einer Elektrolysezelle, in der sich zwei Elektroden in einem Elektrolyt befinden, zwischen denen der Strom fließt. In der Brennstoffzelle wird die umgekehrte Reaktion stattfinden, und Wasserstoff und Sauerstoff werden verbraucht, um Wasser und Strom zu erzeugen. Im Fall der PEM-Brennstoffzelle wird als Elektrolyt eine protonenleitende Polymermembran aus einem sulfonierten Polymer verwendet, die sich zwischen zwei Gasdiffusionselektroden befindet (Abb 2.3).

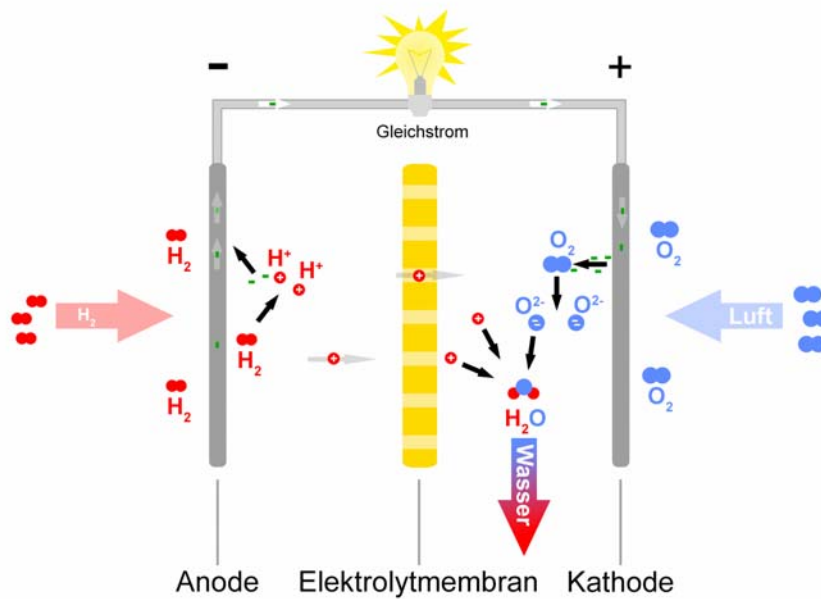
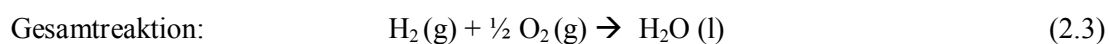
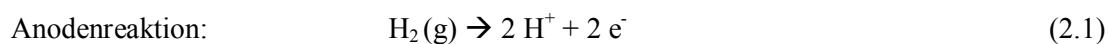


Abb. 2.3 Das Prinzip der PEM - Brennstoffzelle – modellhafter Aufbau.

Die Elektroden sind durch die Membran elektronisch voneinander isoliert, wobei der Elektrolyt eine ionische Leitfähigkeit für das Reaktionsprodukt der Anoden- oder Kathodenreaktion aufweisen muss. Meistens wird Nafion® als Elektrolyt eingesetzt, eine 50 - 200 µm dicke und sehr gut ionenleitende Polymerfolie. Anode und Kathode sind porös, um die aktive Oberfläche zu vergrößern. Als Katalysator werden meistens Pt-Katalysatoren geträgert auf Ruß mit Partikelgrößen im Nanometerbereich verwendet. Das Platin sollte gleichzeitig guten Kontakt zum Elektrolyten als auch zum Ruß (Elektronenleiter) haben. Die Einheit aus Membran und Elektroden wird als MEA, Membrane-Electrode-Assembly oder Membran-Elektroden-Einheit, bezeichnet.

Anode und Kathode werden entsprechend mit Wasserstoff oder Sauerstoff versorgt. Der Wasserstoff wird an der Anode katalytisch in Protonen (H^+) umgewandelt. Dies geschieht unter Abgabe von Elektronen (e^-) an die Anode. Diese Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. An der Kathode wird der Sauerstoff durch Aufnahme von Elektronen ionisiert. Die negativ geladenen Sauerstoffionen reagieren mit den im Elektrolyten zur Kathode gewanderten Protonen zu Wasser. In einer PEM - Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyt und mit Wasserstoff als Brenngas laufen die Reaktionen 2.1 bis 2.3 ab.



Die Technologie der Brennstoffzelle ist umweltfreundlich, hocheffizient und geräuscharm. PEM - Brennstoffzellen können statt Akkus für Laptops, Handys, usw. mit längerer Laufzeit verwendet werden.

2.1.1 Wasserstoff – Brennstoff der Zukunft [9,10]

Wasserstoff ist das leichteste und das häufigste aller chemischen Elemente. Es ist ein farb- und geruchloses Gas und etwa 14-mal leichter als Luft. Aufgrund seiner geringen Molekülmasse besitzt es das höchste Diffusionsvermögen aller Gase. Der englische Physiker und Chemiker Robert Boyle entdeckte bei einer Reaktion der Schwefelsäure mit Eisen im Jahr 1661 den Wasserstoff und nannte ihn brennbare Luft. Ein Jahrhundert später, im Jahr 1766 beschreibt der englische Chemiker Lord Henry Cavendish in „On factitious airs“ (Über künstliche Gase) seine Entdeckung eines Gases, das er „*unechte*“ oder „*brennbare Luft*“ nennt. In seiner Untersuchung entdeckte er, dass man durch Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff Wasser als Produkt erhält. Der französische Chemiker Antoine de Lavoisier führte im Jahr 1787 unabhängig von Cavendish eigene Untersuchungen mit ähnlichem Ergebnis durch und nannte es *hydro gène* (hydro = Wasser, griechisch; genes = erzeugend), also Wasser-Bildner. Im Jahr 1789 gelang es P. van Troostwyk, Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser herzustellen und im Jahr 1839 wurde von Sir William Grove die Brennstoffzelle zur Umkehrung der Elektrolyse entdeckt.

Wasserstoff ist auch im Kosmos das verbreitetste Element. Es befindet sich in der Sonne (ca. 73,5 %) und in jedem Stern, dort meistens als Wasserstoffplasma. Auf der Erde ist der Wasserstoffanteil viel kleiner und kommt meistens in Verbindung mit anderen Elementen, vor allem organischer Natur, z.B. Lebewesen, Erdöl, Erdgas, Kohle, aber auch in anorganischen Stoffen, z.B. vielen Mineralen, vor.

Tab 2.1 Allgemeine Daten zum Wasserstoff

Wasserstoff	H ₂
Ordnungszahl	1/1, 2
Atomgewicht	1,00794
Oxidationsgrad	+1, -1
Dichte	0,0899 kg/m ³
Schmelzpunkt	-259,125 °C
Siedepunkt	-252,882 °C
Atomradius	195 pm
Oxide	H ₂ O ₂
Energiedichte je m ³	2,98 kWh/m ³
Energiedichte je kg	33,3 kWh/kg

Wasserstoff ist "zündfreudig", das heißt er reagiert leicht mit Sauerstoff und verbrennt dabei zu Wasser. Dies ist genau die Eigenschaft, die seine Eignung als Energieträger und Kraftstoff ausmacht.

Die technische Möglichkeit über die Brennstoffzelle elektrische Energie direkt aus dem Brennstoff zu erzeugen, ist schon seit über 160 Jahren bekannt. Nur erst seit knapp 50 Jahren ist diese Reaktion für praktische Zwecke mit Erfolg realisiert worden. Die ersten Schritte wurden mit sehr hohem Kostenaufwand unternommen. Die Leistungsdichte war niedrig und die Lebensdauer gering, immer wieder traten Korrosionsprobleme und ähnliches auf. Trotz allem ging die Forschung kontinuierlich weiter.

2.1.2 Niedertemperaturbrennstoffzellen [11-13]

Heutzutage sind viele verschiedene Brennstoffzellen-Typen für kommerzielle Anwendungen untersucht und weiter entwickelt worden. Sie können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden, beispielsweise nach ihrer Arbeitstemperatur, unterschieden in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Die beiden letzten Typen werden im nächsten Kapitel beschrieben.

Bei der Niedertemperatur-Brennstoffzelle sind drei Haupttypen zu unterscheiden: **Alkaline Fuel Cell (AFC)**, **Proton Exchange Membrane Fuel Cell** (bekannt auch als **Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - PEMFC**) und **Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**. Wie schon beschrieben, waren Brennstoffzellen vom Alkali-Elektrolyt-Typ für die NASA auf Raumflügen im Einsatz. AFC waren jedoch für zivile Anwendungen zu teuer und zu schwer, weshalb Membran-Brennstoffzellen an Bedeutung gewannen. In der letzten Zeit werden sie für zivile Zwecke wieder bei vielen Instituten und Unternehmen untersucht.

Die Brennstoffzelle für Direktmethanolbetrieb ist eine modifizierte PEM-Brennstoffzelle, die auch schon auf dem Markt zu finden ist. Es wurde auf einen Reformer verzichtet, weil die Zelle selbst Methanol in Protonen und CO_2 umwandelt. Allerdings müssen Stromdichte und Stabilität verbessert sowie Methanolübergang („cross-over“) auf die Kathodenseite vermieden werden. Anwendungsbereiche der DMFC sind Laptops, Handys, PDA, usw. anstatt Standardakkus bei Raumtemperatur zu verwenden.

Tab. 2.2 Vergleich der Niedertemperaturbrennstoffzelltypen

Typ der BZ	Alkaline Fuel Cell (AFC)	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)
Arbeitstemperatur	50 – 90 (200) °C	50 – 120 °C	60 – 100 °C
Elektrolyt	Kalilauge (35-50 % KOH)	Ionomermembran (z.B. Nafion®)	Ionomermembran (z.B. Nafion®)
Ladungsträger (Ionen)	OH ⁻	H ⁺	H ⁺
Brennstoff	H ₂	H ₂ /Reformatgas	Methanol
Wirkungsgrad	bis zu 80 %	35 – 50 %	35 – 40 %
Leistungsbereich	bis 5 kW	bis 200 kW	bis 1 kW
Verwendung	Raumschiffe, Transport	Transport, mobile und stationäre Systeme, Kogeneration	mobile und stationäre Systeme
Anodenreaktion	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$
Kathodenreaktion	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Gesamte Zellreaktion	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Vorteile	Nicht CO empfindlich, hohe Leistungsdichte, schnelle Kathodenkinetik	Hohe Leistungsdichte, Lebensdauer	Direkte Methanol- verwendung ohne Reformer
Nachteile	Lebensdauer, Gewicht, Korrosionsprobleme, CO ₂ -Empfindlichkeit	teure Katalysatoren, CO- Empfindlichkeit, Stabilität	Anodenkinetik, Methanolübergang, geringe Stromdichte

2.1.3 Mittel- und Hochtemperatur -Brennstoffzelle [11-13]

In Tabelle 2.3 sind die charakteristischen Parameter der Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen aufgeführt. Die beiden Hochtemperaturbrennstoffzellen **M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell (MCFC) und **S**olid **O**xide **F**uel **C**ell (SOFC) können als große stationäre Energieerzeugungssysteme (bis zu 10 MW) gebaut werden. Sie können direkt mit dem Erdgas versorgt werden, da die Konstruktion die interne Reformierung des Brenngases ermöglicht. Der sehr hohe Wirkungsgrad des Systems wird durch direkte Wärmekopplung des Arbeitsgases erreicht (Systeme mit Wärme und elektrischer Energieerzeugung). Nachteile sind die sehr hohe Arbeitstemperatur und die Temperaturstabilität. Die hohen Arbeitstemperaturen sind notwendig, damit der Elektrolyt ausreichend Ionen leiten kann. Durch die hohe Arbeitstemperatur können diese Brennstoffzellen in kurzer Zeit nicht angefahren bzw. nicht abgestellt werden, weil sie thermisch sehr träge sind.

Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC) sind Mitteltemperaturbrennstoffzellen. Diese Technologie wurde speziell für kleine und mittlere stationäre Anwendungen z.B. zur Notstromversorgung entwickelt. Auch phosphorsaure Zellen vertragen keinen Thermoschock und verhalten sich thermisch sehr träge.

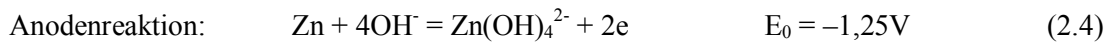
Tab. 2.3 Mittel- und Hoch-Temperaturbrennstoffzellen

Typ der BZ	Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)
Arbeitstemperatur	160 – 200 °C	600 – 650 °C	800 – 1000 °C
Elektrolyt	Phosphorsäure	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$
Ladungsträger (Ionen)	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Brennstoff	H_2 (Reformiergas bis ca. 1% CO_2)	H_2 , CO , CH_4 , andere Kohlenwasserstoffe	H_2 , CO , CH_4 , andere Kohlenwasserstoffe
Wirkungsgrad	36 – 42 %	bis 65 %	55 – 60 %
Leistungsbereich	1 kW – 5 MW	10 kW – 2 MW	5 kW – 2 MW
Verwendung	mittelgroße Systeme zur Energieerzeugung, Kogeneration	große Systeme zur Energieerzeugung, Kogeneration	mittlere und große Systeme zur Energieerzeugung, Kogeneration
Anodenreaktion	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^-$
Kathodenreaktion	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Gesamte Zellreaktion	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Vorteile	Lebensdauer bis 40000 Stunden,	hoher Wirkungsgrad, interne Gasreformierung, nutzbare Wärme	hoher Wirkungsgrad, interne Gasreformierung, nutzbare Wärme
Nachteile	relativ kleine Leistungsdichte	Elektrolytstabilität, CO_2 -Vergiftung, Lebensdauer nicht bestimmt	hohe Arbeitstemperatur, hohe Kosten

2.1.4 Andere Brennstoffzellen-Typen [11-13]

Andere Brennstoffzellentypen, die noch nicht über das Entwicklungsstadium gekommen sind oder nicht wirklich zur Brennstoffzellen-Gruppe gehören, werden in diesem Kapitel vorgestellt. Weithin bekannt ist die Zink-Brennstoffzelle, **Zinc Fuel Cell – ZFC**, auch als **Zinc Air Cell** [11], die aber den „sekundären Batterien“ zugeteilt werden sollte. Der Brennstoff für die ZFC ist Zink, das sehr billig ist und in der Natur häufig vorkommt. Die Nachteile der Zelle sind die Limitierung des Anodenmaterials Zink, welches verbraucht wird, und relativ niedrige Stromstärken bis zu 200 mAcm^{-2} .

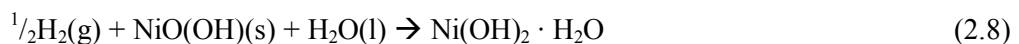
Die gesamte chemische Reaktion und zwischen Reaktionen der Zelle mit KOH-Elektrolyt sind in Gleichung 2.4 bis 2.7 dargestellt.



Für die ZFC wurden Perowskite als Katalysatoren mit Erfolg untersucht [14]. Wegen technischer Probleme mit der Oxidation der Kathode wurde eine dritte Elektrode aus Nickel eingebaut sowie eine Zirkulation der Zinklösung. Wegen ihrer geringen Stromstärke, aber langen Lebensdauer wurde sie sehr oft anstelle normaler Batterien verwendet. Im Januar 1994 wurde von der Deutschen Post und Electric Fuel Corporation (EFL) ein Projekt zu dieser Technik durchgeführt, wobei die Zink-Anode in einer Kassette eingebaut war, damit sie nach Entladung einfach getauscht werden konnte. Der Versuch wurde abgebrochen, weil die Resultate nicht den erwünschten wirtschaftlichen Erfolg erbrachten. Ein ähnliches Projekt wurde auch bei Fa. Electric Fuel Corp. mit einem Rekord von 436 km im Jahr 1997 durchgeführt [15].

Zellen wie die Eisen – Luft-Batterie, Metalloxid – Wasserstoff-Batterie und Metalloxid – Metallhydrid Batterie können nur teilweise den Brennstoffzellen zugeteilt werden, da sie keine kontinuierliche Brennstoffversorgung haben und nach dem Betrieb neu aufgeladen werden müssen.

Die Gesamtzellreaktion der Metalloxid – Wasserstoff-Batterie kann aus Gleichung 2.8 entnommen werden.



2.2 Nähere Zukunft der BZ-Technologie

Jeden Tag steigen die Öl- und Gaspreise, das Bewusstsein der Erschöpfung dieser Energieträger muss zur Entwicklung neuer Energieerzeugungsmethoden führen, bzw. die bisherigen müssen sparsamer gemacht werden. Niemand kann genau abschätzen, wie lange noch Energie mit den derzeit üblichen Methoden gewonnen werden kann. Trotz der Gefahr der endgültigen Erschöpfung fossiler Energieträger in vielleicht 50 Jahren, verschwendet die Menschheit jedes Jahr mehr Energie. Der Verbrauch an Primärenergie ist im Jahr 2004 um 4,3 % gestiegen. Dies ist die höchste Steigerungsrate seit 1984 und das Erdöl ist mit knapp 37 % der Hauptenergieträger in den Industrieländern.

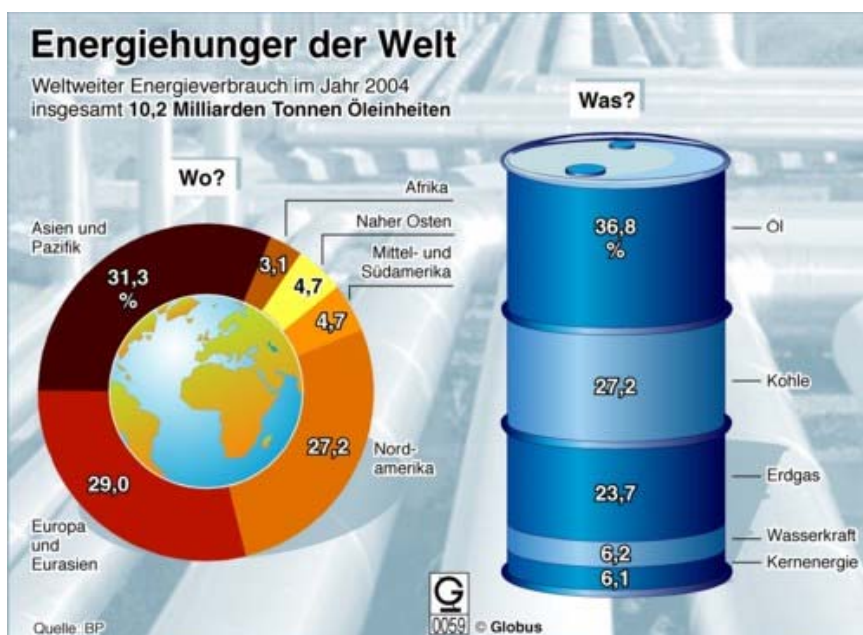


Abb. 2.4 Energieverbrauch in der Welt [16].

Eine Möglichkeit ist die stärkere Nutzung erneuerbarer Energien, wie z.B. Wind, Sonne, Wasser. Regenerative Energien aus Solarzellen, Wind- und Wasserkraftwerken sind allerdings von der geographischen Lage, der Uhrzeit und von atmosphärischen Zuständen abhängig (intermittente Quellen). Die Lösung kann in diesem Fall ein Hybridsystem mit Brennstoffzellenkopplung sein, z.B. eine Kombination aus Solarzellen und Brennstoffzellen [17]. Am Tag wird der Strom aus Sonnenenergie erzeugt und nachts, oder wenn die Sonne nicht scheint, übernimmt die Brennstoffzelle die Energieversorgung. Nebenbei kann der Überschuss aus der Solarenergie für die Wasserelektrolyse verwendet werden. Im Falle eines Mehrverbrauchs an Energie können die Solar- und die Brennstoffzelle zusammen geschaltet

werden (Abb 2.5). Es ist technisch möglich noch andere regenerative Energiequellen zu nutzen, wie z.B. die Windenergie oder die Wasserkraft.

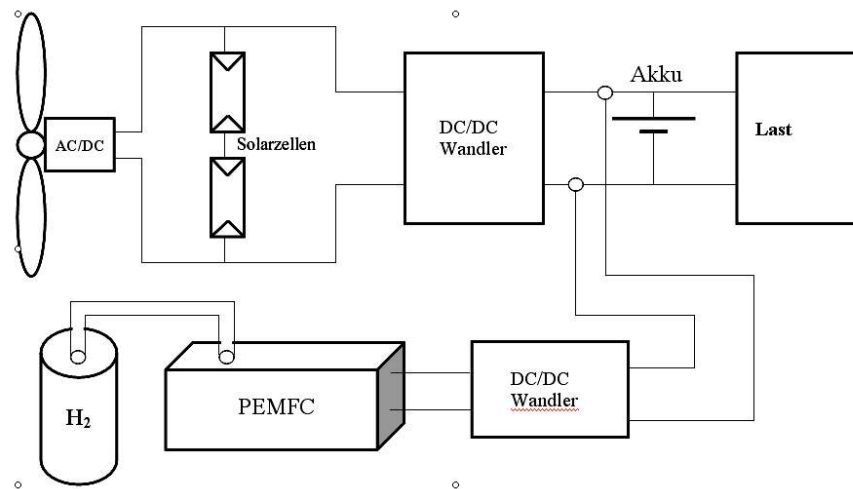


Abb. 2.5 Schemata von Stromerzeugungssystemen mit regenerativen Energiequellen

Ein interessantes Projekt zur PEM-Brennstoffzelle wurde in der Arbeit von Murphy et al. vorgestellt [18]. Das Projekt basiert auf Verwendung von sehr leichten Metallen zusammen mit nicht stromleitfähigen thermoplastischen Materialien als Konstruktionselementen. Dieser Zusammenhang führt zur Herstellung eines leichten PEM-Stacks, der preisgünstig in Serienfertigung hergestellt werden kann. Zur Demonstration wurde ein PEM-Stack mit einer Leistung von 520 Watt bei einem Volumen von nur 616 ml und einem Gewicht von nur 539 g gebaut. Der Stack hat eine Leistungsdichte von 967 Wkg^{-1} bzw. 846 Wml^{-1} . Trotz eines niedrigen Arbeitsgasdrucks von 103 kPa wurde ein Wirkungsgrad von 53 % erreicht. Mit diesen Erfahrungen konnte eine Weiterentwicklung dieser Technologie erzielt werden, welche die Produktion von PEM-Stacks mit Leistungsdichten von bis zu 1500 Wkg^{-1} bzw. 1200 Wml^{-1} ermöglicht.

Ein sehr großes Anwendungsfeld für Brennstoffzellen ist die Energieversorgung tragbarer Geräte, wie Laptops, Handys, Palmtops, Cameras, usw [19-21]. In diesen Geräten werden hauptsächlich die Direkt Methanol Brennstoffzellen, wegen der geringen Masse und relativ langen Betriebsdauer, verwendet.

Der Vorteil ist, dass das lästige Aufladen wegfällt und stattdessen nur z.B. Methanol nachgefüllt werden muss. In den USA werden bereits die Brennstoffzellen für Baustellenbeleuchtung eingesetzt, die mit einer Tankfüllung über Wochen im Betrieb bleiben können. In stationärer Anwendung können die Energieverluste, die in der Brennstoffzelle als Wärme entstehen, weiter verwendet werden. Durch eine kombinierte Nutzung neben dem erzeugten Strom wird auch die Wärme für die Brauch- und Heizwassererwärmung verwendet, was zur besseren Nutzung des

Brennstoffs führt. Solche Systeme werden heutzutage von vielen Firmen entwickelt und in der Zukunft als „Hausbrennstoffzellen“ verkauft. Die Brennstoffzelle wird auch als eine elektrische Energiequelle in einem Notstromsystem eingesetzt. In den letzten Jahren wurden Brennstoffzellen auch im mobilen Bereich entwickelt und fast jeder Autohersteller bietet Versuchsfahrzeuge an. Einige Autohersteller haben angekündigt, ab 2010 Brennstoffzellenfahrzeuge auf dem Markt anzubieten. Das Problem liegt aber in der Brennstoffversorgung, die bisher noch keine entwickelte Infrastruktur mit Tankstellen bietet. In Zukunft sollen auch Busse, Straßenbahnen, LKW, Lokomotiven, Flugzeuge und Schiffe mit Brennstoffzellen in Betrieb gehen. In Abbildung 2.6 sind einige der bisherigen Projekte gezeigt.

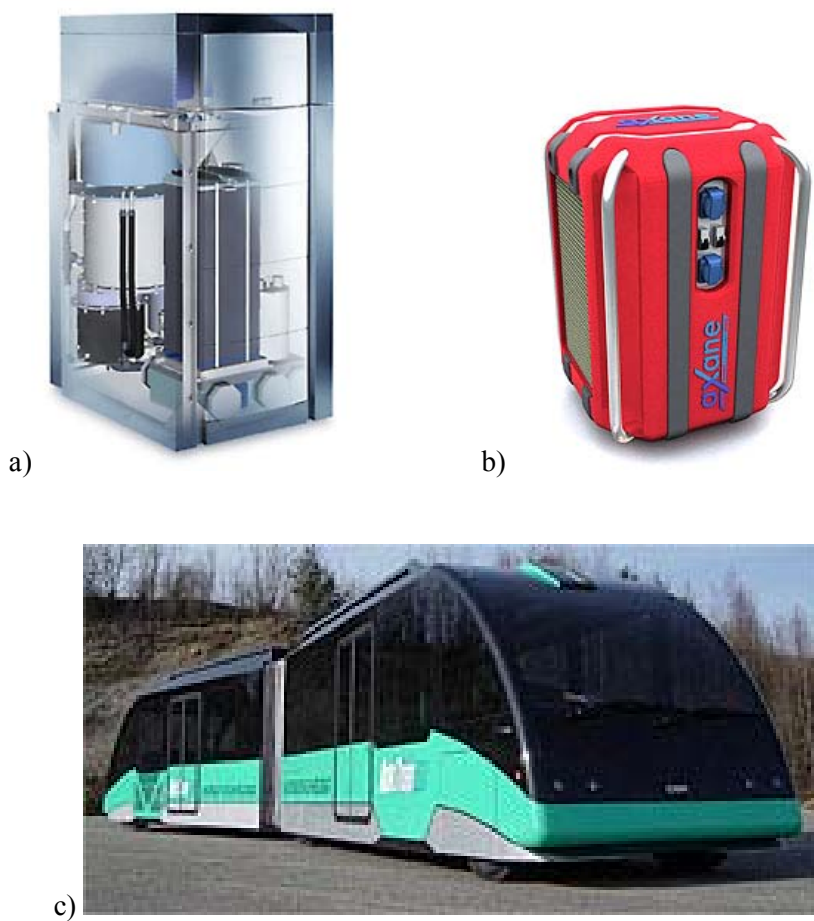


Abb. 2.6 Brennstoffzellen als elektrische Energiequelle der Zukunft – bisherige Projekte: a) Hausbrennstoffzelle, b) Notstromversorgung und c) Autotram

Momentan entwickelt sich auch ein neues Gebiet mit sog. mikrobiellen Brennstoffzellen (auch Bio-Brennstoffzelle), die neue Robotergenerationen mit elektrischer Energie versorgen sollen. Sie setzen die in organischem Material enthaltene Energie in Elektrizität um.

Literaturverzeichnis

1. U. Bossel, „The Birth of the Fuel Cell 1835-1845“, Göttingen, 2000, ISBN 3-905592
2. <http://de.wikipedia.org/wiki/Brennstoffzelle> – *Internet*
3. http://www.hynet.info/hydrogen_e/fuelcells/ – *Internet*
4. W.R. Grove, „On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum“, Phil. Mag. XIV, 1839, 127-130
5. W.R. Grove, „On a Gaseous Voltaic Battery“, Phil. Mag. XXI, 1842, 417-420
6. R. Lemons, „Fuel cells for transportation“, J. Power Sources, 29, 1990, 251-264
7. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, „Polymer Electrolyte Fuel Cell Model“, J. Electrochem. Soc. 138, 1991, 2334-2342
8. T.E. Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, „Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel-cell“, J. Electrochem. Soc., 140, 1993, 3513-3526
9. <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoff> – *Internet*
10. <http://www.innovation-brennstoffzelle.de/> – *Internet*
11. K. Kordesch, G. Simader, „Fuel Cells and Their Applications“, VCH-Verlagsges., Weinheim, 1996, ISBN 3-527-28579-2
12. <http://www.fuelcell.org/> – *Internet*
13. <http://www.annso.freesurf.fr/> – *Internet*
14. Y. Shimizu, H. Matsuda, A. Nemoto, N. Miura, N. Yamazoe, „Bifunctional Oxygen Electrode for Rechargeable Metal-Air Batteries“, Progres in Batteries and Battery Materials, IBA Meeting, Tianjin, China, 12, 1993, 108-114,
15. J. Whartman, I. Brown, „Zinc Air Battery - Battery Hybrid for Powering Electric Scooters and Electric Buses“, „The 15th International Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS-15)“, Brussels, Belgium, 2 Ocktober 1998
16. <http://www.learn-line.nrw.de/angebote/agenda21/daten/globus/index.htm> – *Internet*
17. A. Dmowski, B. Kras, P. Biczal: „Stand-Alone Telecom Power System Supplied By PEM Fuel Cell And Renewable Sources“, International Fuel Cell Workshop, Kofu 2001, Japan
18. O.J. Murphy, A. Cisar, E. Clarke, „Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack“, Electrochim. Acta, 43, 1998, 3829-3840
19. A.-S. Rühle, S. Geitmann, „Wasserstoff & Wirtschaft – Investiere in eine saubere Zukunft“, Hydrogeit Verlag, Kremen 2005
20. <http://www.innovation-brennstoffzelle.de/> – *Internet*
21. J. Han, E.-S. Park, „Direct methanol fuel-cell combined with a small back-up battery“, J. Power Sources, 112, 2002, 477-483

Kapitel 3

3 Reaktionen in der Brennstoffzelle

In der Brennstoffzelle lassen sich zwei unterschiedliche Ladungsträger für den elektrischen Strom identifizieren. Der Transport des Arbeitsstroms außerhalb der eigentlichen Zelle, z.B. in der Last, erfolgt durch Elektronen. Der Ladungsträgerstrom innerhalb der Zelle, genereller im Elektrolyt, basiert auf Ionen. Bei niedrigen Temperaturen können dies im sauren Elektrolyten Protonen sein; im alkalischen Elektrolyten sind es vorwiegend die Hydroxidionen. In einem höheren Temperaturbereich bei den sogenannten Hochtemperaturzellen wird die ionische Leitung entweder durch die Karbonationen CO_3^{2-} oder die negativ geladenen Sauerstoffionen O^{2-} übernommen.

3.1 Kinetik der Elektrode

Beim Leerlauf ($i = 0$) besteht zwischen zwei Elektroden einer elektrochemischen Zelle eine Potentialdifferenz, die *Open Circuit Voltage* (OCV) genannt wird. Diese ist in der Regel (geringfügig) kleiner als das Gleichgewicht-Zellpotential. Während des Stromflusses ($i \neq 0$) weist die Brennstoffzelle, wie alle anderen elektrochemischen Stromquellen, eine kleinere Spannung an den Elektroden auf, als das Zellpotential beim Leerlaufzustand. Dieser Unterschied zwischen OCV und Zellspannung wird auch als Polarisierung oder Überspannung bezeichnet [1]. Der Spannungsabfall ist von der Kinetik, Elektrodenreaktionen, ihrem Aufbau und dem Elektrolyt abhängig. Gleichung 3.1 beschreibt die Abhängigkeit der Spannung von der Stromstärke in der Brennstoffzelle.

$$U = U_0 - b \cdot \log i - Ri \quad (3.1)$$

wobei

$$U = U_{rev} - b \cdot \log i_0 \quad (3.2)$$

U – Zellspannung

U_{rev} – thermodynamische Gleichgewichtsspannung

U_0 – Spannung der Zelle ohne Last (OCV) – Leerlaufspannung

R – interner Zellwiderstand

i – Stromdichte

i_0 – Austauschstromdichte

b – Tafel-Anstieg (Steigung)

In Abbildung 3.1 sind verschiedene Spannungsverluste aufgezeichnet, die auf die Erniedrigung der Zellspannung Einfluss haben, wie z.B. Ohmscher Widerstand, Diffusion.

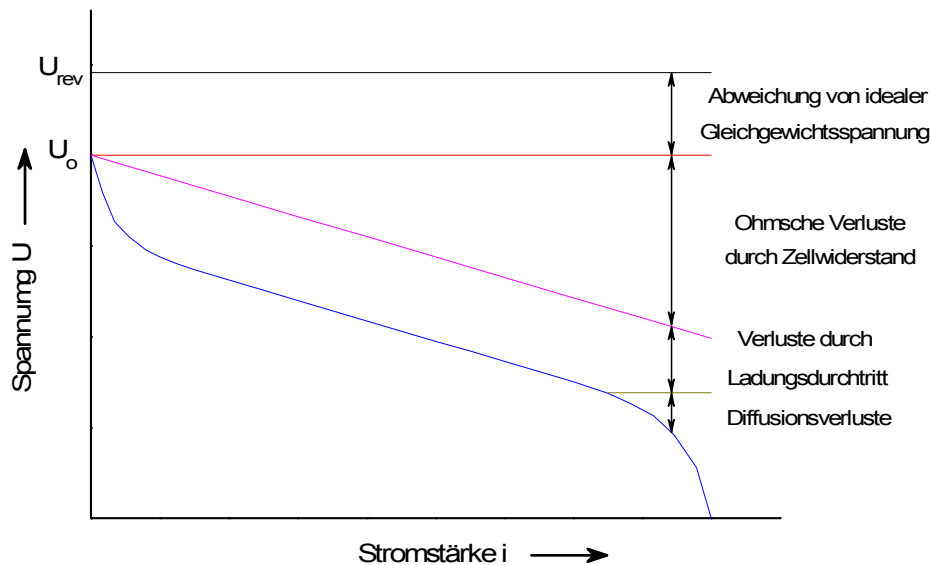


Abb. 3.1 An der Zelle simulierte Spannungsverluste (oben beschriebene Gleichung) [2]

Bei Stromdichten von bis zu 50 mA cm^{-2} haben katalytische Prozesse an der Elektrode Einfluss auf den elektrochemischen Prozess. In diesem Bereich können die Verluste durch Diffusion und den internen Widerstand vernachlässigt werden. Mit steigendem Strom wird die Spannung abhängig vom Zellwiderstand. Dieser Bereich ist linear und endet meistens bei einem mittleren Strom von ca. $0,4 \text{ A cm}^{-2}$. Bei weiterer Stromerhöhung werden die Prozesse durch die Diffusion begrenzt, die von der Struktur der Elektroden abhängig ist. Die Gase werden nicht schnell genug zur Elektrode geliefert und können deshalb nicht umgesetzt werden. Überschüssiges Wasser erschwert den Stofftransport ebenfalls, da es die Elektrodenporen blockiert. Um die Verluste zu minimieren, sollten aktivere Katalysatoren, optimierte Elektrodenstrukturen und bessere elektrische und ionische Leiter verwendet werden.

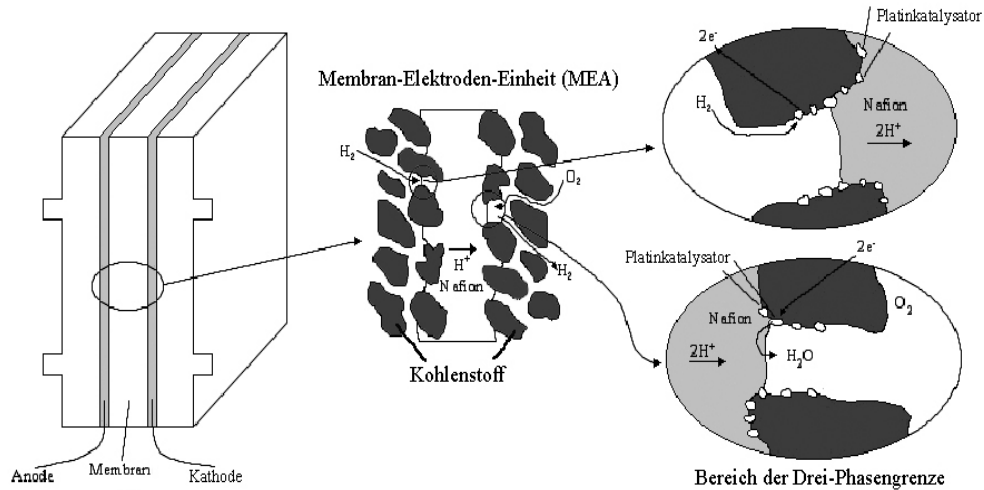
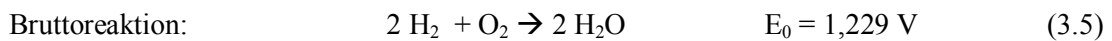
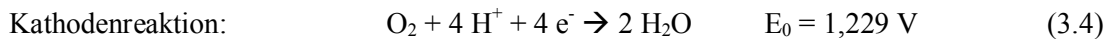
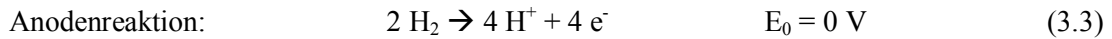


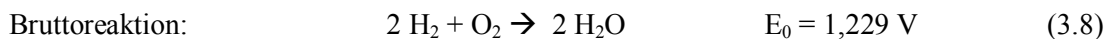
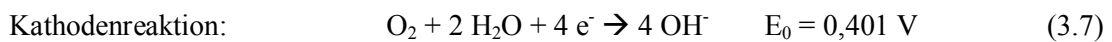
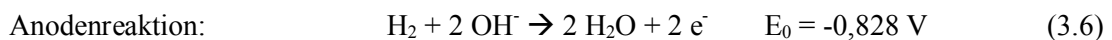
Abb. 3.2 Übersicht über eine Membran-Elektroden-Einheit

Die Gleichgewichtsspannung der Brennstoffzelle kann aus den beteiligten chemischen Reaktionen berechnet werden. Die Elektrodenreaktionen von Wasserstoff und Sauerstoff in der Zelle mit saurem und alkalischem Elektrolyt wurden in den Formel 3.3 bis 3.8 beschrieben.

Saurer Elektrolyt:



Alkalischer Elektrolyt:



An der Anode wird der Brennstoff (Wasserstoff) oxidiert und an der Kathode Sauerstoff reduziert. In den oben beschriebenen Beispielen finden verschiedene Zwischenschritte statt, trotzdem ist die Zellspannung gleich. Der Unterschied liegt in der Geschwindigkeit dieser Prozesse.

3.2 Wirkungsgrad der Brennstoffzelle und der Carnot-Faktor in Wärmekraftmaschinen [2,3]

Die Brennstoffzelle ist ein Energiewandler, der aus Wasserstoffmolekülen und Sauerstoffmolekülen Protonen und Elektronen, sowie Sauerstoffanionen erzeugt und durch elektrochemische Reaktionen in elektrische Energie umwandelt. Mit Hilfe des Katalysators an der Anode gibt der Wasserstoff Elektronen ab, wobei diese als nutzbarer Strom weiterfließen. Die konventionelle Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffs in Elektrizität basiert derzeit auf der Anwendung von Wärmekraftmaschinen (z.B.: Dampfturbine, Verbrennungsmotor). Diese Maschinen arbeiten auf dem Prinzip der indirekten Energieumwandlung. Dabei muss zunächst Wärme möglichst hoher Temperatur produziert werden, die dann in mechanische und schließlich in elektrische Energie umgesetzt wird (Abb. 3.3). Dabei wird der theoretische energetische Wirkungsgrad η_{\max}^c durch einen Gesamtprozess bestimmt, der durch den Carnot-Faktor gekennzeichnet wird (Gl. 3.9)

$$\eta_{\max}^c = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{eingebrachte Wärmeenergie}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot 100(\%) \quad (3.9)$$

Die Ursache für die Herabsetzung des energetischen Wirkungsgrades sind die Energieverluste in den unterschiedlichen Schritten des Konvertierungsprozesses und die Verluste, die an jedem beweglichen Teil (z.B. durch Reibung im Motor) entstehen. Die Brennstoffzelle besitzt keine beweglichen Elemente, beziehungsweise die Energie des Brennstoffs wird in chemischen Reaktionen direkt in elektrische Energie umgewandelt. Deswegen wird die Brennstoffzelle nicht durch den Carnot-Faktor begrenzt. Die Zellen haben allerdings energetische Verluste, die entweder durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen oder durch die Struktur der Zelle bzw. durch die Art der Prozessführung verursacht werden.

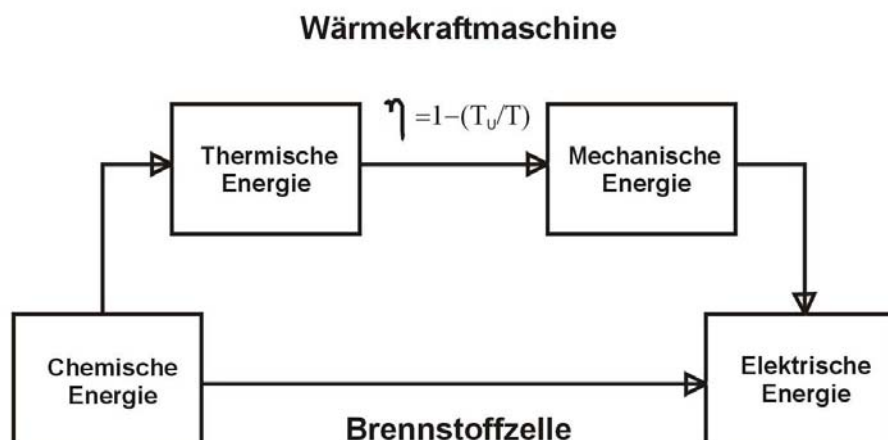


Abb. 3.3 Energiewandlung am Beispiel Brennstoffzelle und Wärmekraftmaschinen.

Der maximale energetische Wirkungsgrad der Zelle wird durch den Quotienten der freien Reaktionsenthalpie (ΔG) und der Reaktionsenthalpie (ΔH) definiert. In der Brennstoffzelle wird nur der energetische Anteil der freien Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) in elektrische Energie umgewandelt. Unter diesen Voraussetzungen kann der maximale theoretische elektrische Wirkungsgrad (Gibbs'scher Wirkungsgrad) η_{\max}^{BZ} durch die Formel 3.10 bestimmt werden. Für den Fall, dass die Reaktanden sich im Standardzustand befinden, gilt:

$$\eta_{\max}^{BZ} = \left(\frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \right)_R \cdot 100(\%) \quad (3.10)$$

wobei ΔG^0 der Wert der freien Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T_{BZ} der Brennstoffzelle ist und $\Delta_R H^0$ die Standardreaktionsenthalpie.

Die Beziehung zwischen ΔH und ΔG ist gegeben als:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.11)$$

Die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) ist die maximal mögliche Arbeit, die von einer reversibel isobaren und isothermen chemische Reaktion geleistet wird (die Differenz der chemischen Potentiale der Produkte und der Edukte). Der Wirkungsgrad kann daher nach Gleichung 3.12 berechnet werden.

$$\eta_{\max}^{BZ} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \cdot 100(\%) = \left(1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \right) \cdot 100(\%) \quad (3.12)$$

Je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie ($\Delta_R S$) wird der Wirkungsgrad kleiner, gleich groß bzw. größer als 100 %. Im letzten Fall wird die Wärme von der Umgebung entzogen. Der von der Brennstoffzelle gelieferte elektrische Strom wird mit der theoretischen Gleichgewichtszellspannung (E_{rev}) angegeben (Gl. 3.13).

$$E_{\text{rev}} = \frac{-\Delta_R G}{n \cdot F} \quad (3.13)$$

wobei:

n – Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen in einer Elektrodenreaktion (Elektrodenreaktionswertigkeit)

F – Faraday'sche Konstante [$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$]

Wenn die Brennstoffzelle reinen Wasserstoff bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 25 °C verbrennen würde, könnte eine Gleichspannung von 1,229 V erzielt werden. Diese Spannung ist eine Funktion der Temperatur ebenso wie der Wirkungsgrad. Die Abbildung 3.4 stellt schematisch die Verhältnisse für die Wärmebildungsreaktion dar.

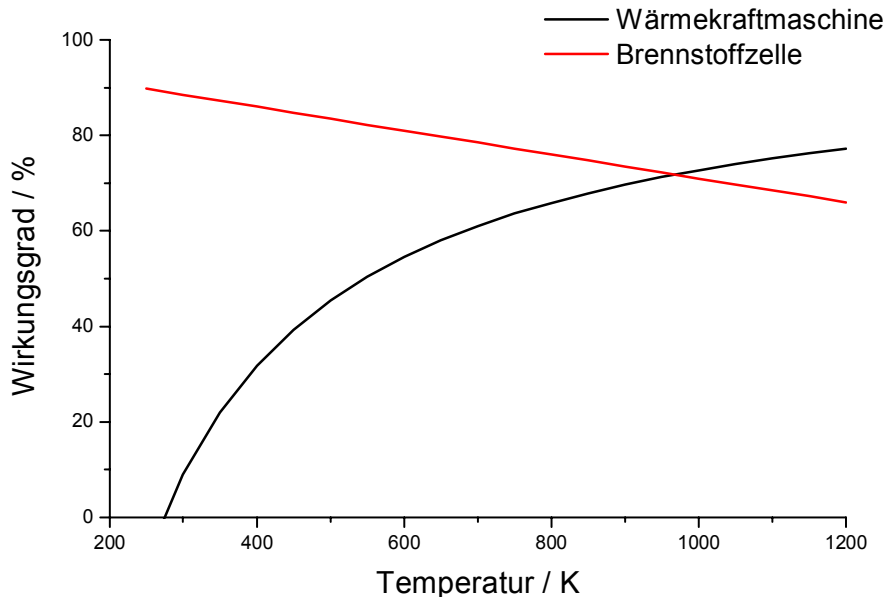


Abb. 3.4 Thermodynamischer Wirkungsgrad für Brennstoffzellen und Carnotscher Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen für den Carnot-Prozess bei der oxidativen Wasserstoffoxidation, die eine negative Reaktionsentropie besitzt (bei Austrittstemperatur $T_2 = 298,15 \text{ K}$ und Druck $p = 101,325 \text{ kPa}$)

3.3 Anodenreaktionen

In Niedertemperaturbrennstoffzellen wird Wasserstoff als Brennstoff verwendet. Der Grund dafür ist die hohe elektrochemische Aktivität des Wasserstoffs im Vergleich zu allen anderen Brennstoffen wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen oder Produkten der Kohlevergasung. Sein elektrochemischer Reaktionsmechanismus zeichnet sich durch die Einfachheit der einzelnen Reaktionsschritte aus, bei denen keine unerwünschten Nebenprodukte anfallen. In dieser Hinsicht ist der Wasserstoff den kohlenstoffhaltigen Brennstoffen überlegen. Kohlenstoffhaltige Brennstoffe reagieren unterhalb einer Temperatur von etwa 300°C elektrochemisch sehr träge. Dies führt über Oxidation meist auch zur Bildung von Nebenprodukten, die an den Elektroden als Katalysatorgifte wirken können, z.B. CO.

Um die Prozesse an der Anode besser zu verstehen, werden sie als Oxidation des Wasserstoffs zu Wasserstoffionen beschrieben. Bevor die Oxidationsreaktion stattfindet, müssen noch einige Schritte durchlaufen werden. Zuerst werden die Gasmoleküle zur Elektrode geliefert und an der Oberfläche adsorbiert.



Danach kommt die Dissoziation mit anschließender Hydratisierung und Ionisation des adsorbierten Wasserstoffs. Hier sind zwei Reaktionsmechanismen möglich:

- 1 Dissoziation der Wasserstoffmoleküle (Tafel-Reaktion)



mit Hydratisierung nach der Volmer-Reaktion:



- 2 Hydratisierung und Ionisation in einem Schritt (Heyrovsky-Volmer oder Horuti-Volmer Mechanismus)



oder



Welcher Mechanismus in der Zelle überwiegend abläuft, hängt von der Oberfläche, dem Material der Elektrode und auch von der Stromdichte ab. Die Materialien für die Elektrode wurden in zwei Gruppen aufgeteilt. Die erste erhält die Metalle, die keinen Wasserstoff chemisorbieren, wie z.B. Quecksilber und Silber. Die zweite Gruppe enthält die Platinmetalle, wie Platin, Iridium, Rhodium oder Palladium. Die Chemisorption und Oxidation des Wasserstoffs ist weniger gehemmt und die Reaktion wird nur von den Transportprozessen begrenzt. Die Untersuchung der Wasserstoffoxidation an verschiedenen Metallen wurde in den Arbeiten von Wendt et. al [4] und von Christmann et. al [5] veröffentlicht.

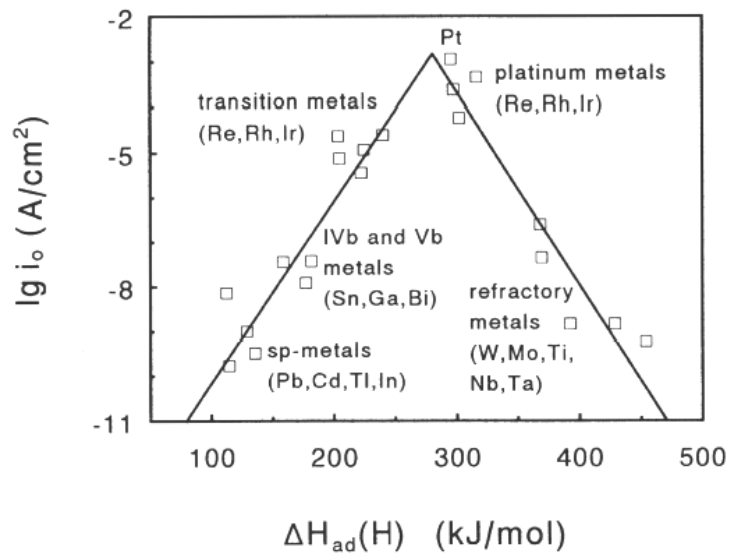


Abb. 3.5 Vulkan-Kurve der maximalen H_2 -Austauschstromdichten gegen die mittlere H_2 -Adsorptionsenthalpie des atomaren Wasserstoffs nach Wasserstoffoxidation an verschiedenen Metallen [4]

Bei den Platinmetallen wurden die höchsten Austauschstromdichten bei mittleren Adsorptionsenthalpien gemessen, und daher sind diese für die Wasserstoffkatalyse am besten geeignet. Platin hat unter Normalbedingungen eine Austauschstromdichte von $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$, für die Sauerstoffreduktion dagegen nur $5 \cdot 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ [6].

3.4 Kathodenreaktion

Die Sauerstoffreduktion an der Kathode kann viele verschiedene parallele und aufeinanderfolgende Reaktionsmechanismen durchlaufen. Es gibt zwei Mechanismen für die Sauerstoffreduktion: ein Vier-Elektronen und ein Zwei-Elektronen-Mechanismus [7,8]. Der Vier-Elektronen-Mechanismus findet nur auf sehr aktiven Katalysatoren und bei kleinen Stromdichten oder bei hohen Temperaturen statt (Gl. 3.19).

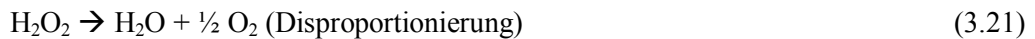


Der Sauerstoff wird hier direkt zu Wasser reduziert. Der Vier-Elektronen-Mechanismus findet bei Platinkatalysatoren in sauren Elektrolyten bei Potentialen höher als 300 mV vs. NHE (Normal-Wasserstoff-Elektrode) statt. Bei Kathodenpotentialen oberhalb von 700 mV bilden sich Oxide an der Platinoberfläche [9-11]. Weitere Potentialsteigerung kann zur Oxidation der

ganzen aktiven Oberfläche führen, die dann für die Sauerstoffreduktion nicht mehr zugänglich ist. Die zweite Möglichkeit ist der Zwei-Elektronenmechanismus (Gl. 3.20).



Zwischenreaktionen:



Das Wasserstoffperoxid wird das gemäß Gleichung 3.23 in saurem Elektrolyt elektrochemisch reduziert oder zu Wasser und Sauerstoff disproportioniert (Gl. 3.24).



Die Reduktion von Sauerstoff, der auf metallischer Pt-Oberfläche adsorbiert, ist ein stark gehemmter Prozess. Zur Reduktion des Sauerstoffs sind daher, selbst an Pt-Oberflächen, Überspannungen von mehreren hundert Millivolt erforderlich.

Die Verluste an der Kathode werden noch größer bei der Verwendung von Luft als Oxidationsmittel statt reinem Sauerstoff. Die Ursache liegt in der begrenzten Kinetik an der Grenzfläche, kleinerer Protonenleitfähigkeit der Katalysatorschicht und beschränkter Sauerstoffdurchlässigkeit der Elektrode (in der Katalysatorschicht). Entsprechend groß ist bei der Verwendung von Luft auch der Transportverlust von Sauerstoff in der Gas-Diffusionschicht (Gas Diffusion Layer – GDL). Andererseits hemmt das an der Kathode erzeugte Wasser den Gastransport durch die Elektrode. Neben großer elektrochemisch aktiver Oberfläche bzw. hoher Elektrodenaktivität müssen die Aktivität des Katalysators, die Langzeitstabilität und die Struktur der Elektrode optimiert werden.

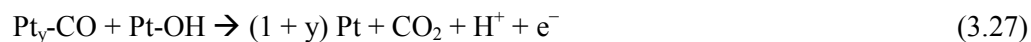
3.5 Reformatbetrieb

Die Brennstoffzelle arbeitet mit Wasserstoff und Sauerstoff. Der Brennstoff kann aber aus vielen Quellen erzeugt werden. Die einfachste, aber auch energetisch zu aufwendig, ist die Wasserelektrolyse. Wasserstoff ist außerdem in Erdöl, Erdgas, Kohle und in vielen Mineralen enthalten und kann durch chemische Prozesse erzeugt werden. In der Praxis wird der Wasserstoff durch Reformierung von Erdölprodukten, aus Erdgas oder Alkoholen (Methanol,

Ethanol) hergestellt. Der Nachteil dieser Methode ist die Qualität des hergestellten Brenngases. Durch Reformierung bekommt man keinen reinen Wasserstoff. Das Gas besteht aus Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und kleinen Mengen von Kohlenmonoxid (CO) und anderen Gasbestandteilen im Bereich bis zu 100 ppm. Die Verwendung von CO-haltigem Wasserstoff in der PEM-Brennstoffzelle stellt ein großes Problem durch die sogenannte CO-Vergiftung des Katalysators dar. Bei der Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle, die unter 100 °C arbeitet, ist der Einfluss extrem stark und schon mit geringen CO-Mengen (mehr als 100 ppm) kann es zu einer vollständigen Vergiftung der Katalysatoroberfläche kommen. Bei dieser Temperatur desorbiert das CO auch nur sehr langsam von der Oberfläche. Es gibt drei mögliche Bindungstypen zwischen CO und Pt: linear, verbrückt und mehrfachgebunden. Für die ersten beiden Bindungen gilt Gleichung 3.25.



Für die lineare Bindung wird $y = 1$, weil nur ein Pt-Atom für ein CO_{ads} gebraucht wird; $y = 2$ weil im Fall der verbrückten Bindung zwei Pt-Atome notwendig sind. Nach Untersuchungen von Igarashi et. al [12] ist der Bindungstyp an der Oberfläche unterschiedlich und vom CO-Bedeckungsgrad (θ_{CO}) abhängig. Bei kleinem θ_{CO} Wert werden verbrückte Bindungen im Verhältnis zu den linearen Bindungen überwiegen und bei sehr großen θ_{CO} ist es umgekehrt. Um aktive Katalysatorplätze zurück zu erhalten, müssen sich sauerstoffhaltige Adsorbate in der Nähe der blockierten Pt-Plätze befinden, um gemäß Gleichung 3.26 und 3.27 eine Abreaktion des CO zu gewährleisten.



Das CO wird durch Reaktion zwischen $\text{Pt}_y\text{-CO}$ und Pt-OH zu CO_2 oxidiert. Von der Platinoberfläche desorbiert das CO_2 wegen der sehr schwachen Bindung zum Katalysator. Für die Reaktion in Gleichung 3.27 und die Oxidation des CO wird daher die sehr hohe anodische Überspannung +700 mV erforderlich, weil erst bei diesem Potential die Pt-Oberfläche in ausreichendem Maße oxidiert wird. Die Bildung von Pt-OH an der Katalysatoroberfläche benötigt ein niedriges Potential. Der Nachteil ist die Verringerung der Zelleistung bzw. des Wirkungsgrades durch die hohe, aber notwendige anodische Überspannung. Die Überspannung verstärkt die Bildung von Adsorbaten für die Oxidationsreaktion von adsorbierten CO-Molekülen. Um für das Problem der CO-Vergiftung Abhilfe zu schaffen, werden zwei verschiedene Methoden vorgeschlagen:

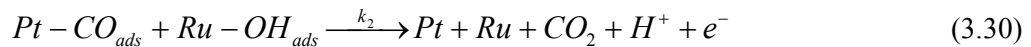
- 1) Modifikation des Katalysators,
- 2) Zusatz von O_2 oder H_2O_2 zum Brenngas.

Im ersten Fall wurden mehrere Metalle als Katalysator eingesetzt bzw. dem Pt-Katalysator zugesetzt. Komplexe Katalysatoren haben häufig auch eine höhere elektrochemische Aktivität durch unterschiedliche Synergien, wie z.B. der von Watanabe et al. [13], beschriebene bifunktionelle Mechanismus, einen Liganden- oder einen Ensembleffekt.

Im Fall des bifunktionellen Mechanismus wird die anodische Oxidation von CO an Platin mit Hilfe eines Ko-Katalysators durchgeführt und nach der Langmuir-Hinshelwood-Reaktion entfernt (Gl. 3.28).



Der Mechanismus beruht darauf, dass Ruthenium als sauerstoffübertragende Spezies fungiert (Gl. 3.29 und 3.30). Die sauerstoffhaltigen Adsorbate werden durch Wasserstoffaktivierung schon bei niedrigen anodischen Potentialen früher auf Ruthenium als auf Platin gebildet. Das Kohlenmonoxid kann schon bei Potentialen kleiner 600 mV vs. NHE zu Kohlendioxid oxidiert werden und die blockierten Pt-Plätze für die Wasserstoffoxidation frei machen.



Der Ligandeneffekt (elektronischer Effekt) beschreibt die Modifizierung der elektronischen Struktur und damit der Reaktivität von Reaktionszentren durch andere Nachbaratome. Es handelt sich hier z.B. um eine begünstigende Wirkung des Rutheniums bei mittleren Anodenüberspannungen [14]. Dieser besagt, dass durch die Legierung von Ru mit Platin die CO-Adsorptionenergien abnehmen.

Unter Ensembleffekt (geometrischer Effekt) versteht man die Abhängigkeit von Bindungsenergien und Reaktionsbarrieren von der geometrischen Konfiguration von Substrat und Adsorbat. Besonders die Reaktivität von wohldefinierten gestuften Oberflächen ist hier in letzter Zeit sehr intensiv untersucht worden, um die mögliche Rolle von Stufenkanten als aktive Zentren zu verstehen.

Die Verbesserung der Aktivität in binären und ternären Katalysatoren wurde mehrmals untersucht und nachgewiesen [15-20]. Diese Katalysatoren haben nicht nur höhere katalytische Aktivitäten für die Wasserstoffoxidation mit CO-haltigen Brennstoffen, sondern auch sehr hohe katalytische Aktivitäten bei Verwendung von Reformat, hier insbesondere Pt-Ru-Katalysatoren. [21,22]

Im sogenannten *Airbleeb-Betrieb* wird dem Brennstoff in geringen Mengen ein Oxidationsmittel zugesetzt, welches CO zu CO₂ oxidiert [23,24]. Ein Problem dieser Methode ist der Verlust von Brennstoff und eine zusätzliche Wärmeerzeugung in der Zelle. Ein weiteres Problem ist der Einfluss von Kohlendioxid aus dem Reformiergas (bis zu ca. 25 % CO₂). Es gibt die Möglichkeit der Reduktion von CO₂ zu CO (Gl. 3.31), da die Zelleistung wenig vom reduzierten Wasserstoffpartialdruck abhängig ist. Dieser Einfluss ist jedoch klein und findet relativ selten statt.

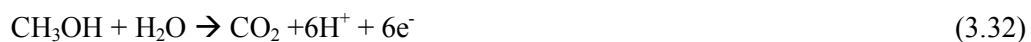


Das CO, das auf diese adsorbiert wird, verursacht eine Verminderung des Anodenpotentials von 20 bis 40 mV bzw. wird in der Zelle kaum ablaufen [25,26].

3.6 Methanolbetrieb

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit Polymerelektrolytmembran und Methanol als Brennstoff ist die Alternative zur wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle. Das Methanol ist viel einfacher zu transportieren, zu lagern und preisgünstiger als Wasserstoff. Es wird entweder rein oder verdünnt mit Wasser benutzt. Allerdings gibt es immer noch viele Probleme mit der relativ hohen anodischen Überspannung und mit dem Durchtritt des Methanols (*crossover*) durch die Membran, was die Eigenschaften der Brennstoffzelle negativ beeinflusst. Bei der Methanoloxidation müssen sechs Elektronen übertragen werden, was die Oxidationskinetik an sich schon langsamer macht [27]. Bei binären Pt – Ru Katalysatoren wurden wesentlich höhere intrinsische Aktivitäten nachgewiesen als bei Pt-Katalysatoren allein [28-31]. Allerdings bleibt die anodische Überspannung auch mit einem binären Katalysator immer noch zu hoch im Vergleich zur Wasserstoffzelle. Der Übertritt von Methanol auf die Kathode wird als Problem nicht nur wegen des parasitären Methanolverbrauchs bezeichnet, sondern auch wegen des entstehenden Energieverlustes durch die erhöhte Überspannung an der Kathode. Der Methanoltransport in der DMFC-Zelle läuft durch Diffusion und Konvektion ab. Die Prozesse wurden vielfach untersucht und beschrieben und entsprechend einfache Modelle für Diffusion [32] bzw. Konvektion [33] vorgestellt. Für die Optimierung und Verbesserung der DMFC-Zelle müssen die Reaktionen und einzelne Prozesse aufgeklärt werden.

Das Methanol wird gemäß Gleichung 3.32 anodisch oxidiert.



Es entstehen dabei viele Zwischenstufen verschiedener Methanolhydrierungsprodukte. Als erstes hat Bagotzky den Ablauf der stufenweisen Oxidation von Methanol veröffentlicht [34]. Das Methanol wird an der aktiven Oberfläche adsorbiert und danach sukzessive unter Bildung von adsorbiertem Wasserstoff (Gleichung 3.33) und Zwischenprodukten (Gleichung 3.34 bis 3.36) dehydriert.



Die Variable y kann die Werte 1 oder 2 haben, weil das gebildete CO linear oder verbrückt an der aktiven Elektrodenfläche gebunden sein kann. Als letzte Reaktion findet die elektrochemische Oxidation von H_{ads} statt (Gleichung 3.37).



Bei der Verwendung binärer Methanoloxidations-Katalysatoren dient die zweite Metallkomponente des Katalysators in der DMFC Zelle zur Oxidation des CO und folglich zur Entgiftung der aktiven Platinflächen [35,36].

Literaturverzeichnis

1. C.H. Hamann, W. Vielstich, "Elektrochemie" Auflage 3, Wiley-VCH, Weinheim, 1998/2003, ISBN 3-527-27894-X
2. A. Macdonald, M. Berry, „Clean energy for the future vol. 1-2“ Heliocentris Energiesysteme GmbH, Berlin, 2000
3. <http://www.fz-juelich.de/iwv/iwv3/brennstoffzellen/> – Internet
4. H. Wendt, S. Rausch, Th. Borucinsky, „Advances in Applied Catalysis“, 40, Academic Press, 1994, 87-176
5. K. Christmann in P.N. Ross Hrsg., „Electrocatalysis“, 1. Aufl. 1998, Wiley-VCH, Weinheim, 1-42.
6. J.O'M Bockris, A.K.N. Reddy, „Modern Electrochemistry 2“, Plenum Press, New York, 1970.
7. R. Adzic, „Recent Advances in the Kinetics of Oxygen Reduction“, Electrocatalysis, Wiley-VCH, 1998, 197–242

8. K. Kinoshita, „Electrochemical Oxygen Technology“, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992, Chapter 2
9. B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., „Temperature-Dependent Oxygen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single Crystal Surfaces in Acidic Solutions“, *Can. J. Chem.* 75, 1997, 1465-1471
10. T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. van Veen, „On the Role of Ru and Sn as Promoters of Methanol Electro-Oxidation over Pt“, *Surface Science* 335, 1995, 353–360
11. H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns, „Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well Characterized Pt-Ru Alloys“, *J. Electrochem. Soc.* 141, 1994, 1795–1803
12. H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, „Hydrogen Electro-Oxidation on Platinum Catalysts in the Presence of Trace Carbon Monoxide“, *J. Electroanal. Chem.* 391, 1995, 119–123
13. M. Watanabe, S. Motoo, „Electrocatalysis by Ad-Atoms Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms“, *J. Electroanal. Chem.* 60, 1975, 267–273
14. P. Liu, J.K. Nørskov, „Kinetics of the Anode Processes in PEM Fuel Cells – the Promoting Effect of Ru in PtRu Anodes. Fuel Cells“, 1(3-4), 2001, 192–201
15. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, „Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst“, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1999, 1296-1304
16. M.T. Reetz, M. Lopez, W. Grünert, W. Vogel, F. Mahlendorf, „Preparation of Colloidal Nanoparticles of Mixed Metal Oxides Containing Platinum, Ruthenium, Osmium, and Iridium and Their Use as Electrocatalysts“, *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, 7414
17. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, „The Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Carbon-Supported Pt_xMo_y Alloy Catalysts“, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1999, 1613-1619
18. M. Goetz, H. Wendt, *J. Appl. Electrochem.*, „Composite electrocatalysts for anodic methanol and methanol-reformate oxidation“, 31, 2001, 811-817
19. C. Roth, N. Martz, H. Fuess, *J. Appl. Electrochem.*, „An X-ray diffraction and transmission electron microscopy study of Pt–Ru fuel cell catalysts before and after operation“, 34, 2004, 345
20. C. Roth, N. Martz, H. Fuess, „Challenges in the structural characterization of nanodispersed catalytic materials“, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2004, 7, 117-123
21. T. Diemant, T. Hager, H.E. Hoster, H. Rauscher, R.J. Behm, „Hydrogen adsorption and coadsorption with CO on well-defined bimetallic PtRu surfaces—a model study on the CO tolerance of bimetallic PtRu anode catalysts in low temperature polymer electrolyte fuel cells“, *Surf. Sci.*, 541, 2003, 137

22. S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, „Pt Submonolayer on Ru Nanoparticles - a Novel Low Pt Loading, High CO Tolerance Fuel Cell Electrocatalyst“, *Electrochem. Sol. St.*, 4, 2001, A217
23. S. Gottesfeld, J. Pafford, „A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures“, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1988, 2651–2653
24. J. Divisek, H. -F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt and U. Stimming, „Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels“, *Electrochim. Acta*, 43, 24, 1998, 3811-3815
25. R.J. Bellows, E.P. Marucci-Soos, D.T. Buckley, „Analysis of Reaction Kinetics for Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Polycrystalline Platinum Relative to Fuel Cell Operation“, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1996, 1235-1242
26. M.S. Wilson, C.R. Derouin, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, „Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference“, 1993
27. K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, „Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell“, *J. Power Sources* 65, 1997, 159-171
28. M.K. Ravikumar, A.K. Shukla, „Effect of Methanol Crossover in a Liquid-Feed Polymer-Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell“, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1996, 2601-2606
29. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, „Material aspects of the liquid feed direct methanol fuel cell“, *J. Appl. Electrochem.* 28, 1998, 1389-1397
30. G.L. Troughton, A. Hamnett, *Bull. Electrochem.* 7, 1991, 488
31. J.S. Wainwright, J.T. Weng, R.F. Savinell, M. Litt, „Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte“, *J. Electrochem. Soc.* 142, 1995, L121
32. M.W. Verbrugge, „Methanol diffusion in perfluorinated ion-conducting membranes“, *J. Electrochem. Soc.* 136, 1989, 417-423
33. J. Cruickshank, K. Scott, „The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell“, *J. Power Sources* 70, 1998, 40-47
34. V. S. Bagotzky, Y. B. Vassilyev, „Mechanism of Electrooxidation of Methanol on the Platinum Electrode“, *Electrochim. Acta* 12, 1967, 1323–1343
35. A. Hamnett, „Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell“, *Catal.Today*, 38, 1997, 445-457
36. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Jr X. Jiang, I. Villegas, M.J. Weaver, „Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces“, *Electrochim. Acta*, 40, 1995, 91-98

Kapitel 4

4 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren präpariert und mit den kommerziellen Pt- und Pt/Ru-Katalysatoren der Fa. E-TEK verglichen.

Ein Ansatz zur Verbesserung der Zelleistung ist die Verwendung von binären und ternären Pt-X Katalysatoren (mit $X = \text{Ru, Mo, ...}$). Dazu wurden verschiedene Katalysatoren als einfache mechanische Mischungen präpariert und mit den kommerziellen Pt- und PtRu-Legierungskatalysatoren der Fa. E-TEK verglichen.

Die verschiedenen Katalysatoren wurden vor und nach der Durchführung elektrochemischer Messungen in einer Einzel-Brennstoffzelle hinsichtlich ihrer Struktur charakterisiert. Zusätzlich wurden Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) untersucht. Messungen der entsprechenden Strom-Spannungscharakteristik in realen Brennstoffzellen wurden ebenfalls durchgeführt, um die Leistung und die Aktivität der synthetisierten Katalysatoren und der kommerziellen Katalysatoren zu vergleichen.

Anschließend folgte die Analyse der elektronischen Eigenschaften der Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) durch Impedanzmessungen.

Der zweite Teil beschreibt elektrochemische und Strukturuntersuchungen der Katalysatoren, die mit einer neuen Synthese präpariert wurden, die sogenannte Alkohol-Reduktionssynthese.

4.1 Präparation der verwendeten Katalysatoren

Eines der Hauptprobleme in der Kommerzialisierung von PEM-Brennstoffzellen ist der hohe Edelmetallpreis für z.B. Platin und Ruthenium (Pt kostet heute ca. 25 EURO pro Gramm). Bei der Katalysatorherstellung ist es darum sehr wichtig, diese Metalle effektiv als kleine homogen verteilte Partikel zu erhalten. Konventionelle Herstellungsmethoden wie z.B. Imprägnierung, Cofällung und Ionenaustausch können keine hohe aktive Metalloberfläche und gute Dispersion der Metallpartikel gewährleisten. In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche durchgeführt, die Katalysatoren mit der sogenannten Bönemann-Methode [1] herzustellen. Sie ermöglicht es, kolloidale Prekursoren für die Katalysatoren zu synthetisieren. Allerdings ist die Methode kompliziert, zeitaufwändig und muss unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Der

Vorteil ist jedoch die Möglichkeit der Präparation von sehr kleinen und homogen verteilten Nanopartikeln der Edelmetalle und der meisten zugesetzten Ko-Katalysatoren. Die hergestellten Katalysatoren besitzen eine sehr hohe elektrochemische Aktivität und Stabilität [2]. Statt dieser Methode kam die Mischung kommerziell erhältlicher monometallischer Katalysatoren und eine Alkohol-Reduktionssynthese zur Anwendung. Im ersten Fall wurden binäre Katalysatoren durch eine einfache mechanische Mischung der monometallischen Katalysatoren der Fa. E-TEK präpariert. Danach wurde eine Temperaturbehandlung durchgeführt, um die Partikelgröße des Katalysators zu variieren und später zu mischen. So hergestellte Katalysatoren werden im Folgenden als Mischungen bezeichnet.

Die zweite Methode ist eine Präparationsmethode, die von E. Spinace am IPEN in Sao Paulo (Brasilien) entwickelt wurde [3,4]. Die Katalysatoren werden mittels einer Alkohol-Reduktionssynthese hergestellt. Es ist eine einfache Methode, die in jedem Labor durchgeführt werden kann. Die Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren sind vergleichbar mit kommerziellen Katalysatoren. Die Methode erlaubt die Herstellung von Mono- und Mehrmetallkatalysatoren in einem Schritt oder auch sequentiell. Die über die Alkohol-Reduktionssynthese hergestellten Katalysatoren wurden sowohl als Legierungs- als auch als Mischungskatalysatoren untersucht.

Bei Verwendung von Reformiergas als Brennstoff in der PEM-Brennstoffzelle wurden zur Verbesserung der Katalysatoreigenschaften binäre oder ternäre Katalysatoren hergestellt (PtRu/C, PtRuMo/C und PtRu-PtMo/C).

4.1.1 Mischungen aus zwei Katalysatoren

Die Katalysatoren erreichen die besten elektrochemischen Eigenschaften, wenn sie die optimale Struktur, Porosität und maximale aktive Oberfläche haben. Die Aktivität des Katalysators ist stark von der aktiven Oberfläche abhängig, d.h. von der Oberfläche der Pt-Kristallite bzw. der Größe der Platinpartikel. Kleine Partikel weisen ein besseres Oberflächen -Volumenverhältnis auf als größere.

Um die höchste elektrochemische Aktivität des Katalysators zu erreichen, muss eine optimale Partikelgröße bzw. Oberfläche gefunden werden. Die spezifische Oberfläche S eines Platinkatalysators kann gemäß Gleichung 4.1 bestimmt werden [5]. Es ist einleuchtend, dass mit sinkendem Partikeldurchmesser die Oberfläche größer wird.

$$S = \frac{6}{(\rho_{Pt} \cdot d)} \approx \frac{280}{d} \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (4.1)$$

wobei

ρ_{Pt} – Dichte des Platins, $21,45 \text{ g cm}^{-3}$ [6], d – Partikeldurchmesser in nm bzw. charakteristische Ausdehnung bei nichtsphärischen Partikeln.

Für kugelförmige Kristallite wurde eine Variation der Partikelgröße simuliert. Dabei zeigte sich, dass schon bei Partikeldurchmessern von 1 nm ca. 50 % der Atome zwölf nächste Nachbarn besitzen und deshalb nicht aktiv sind (Abb. 4.1).

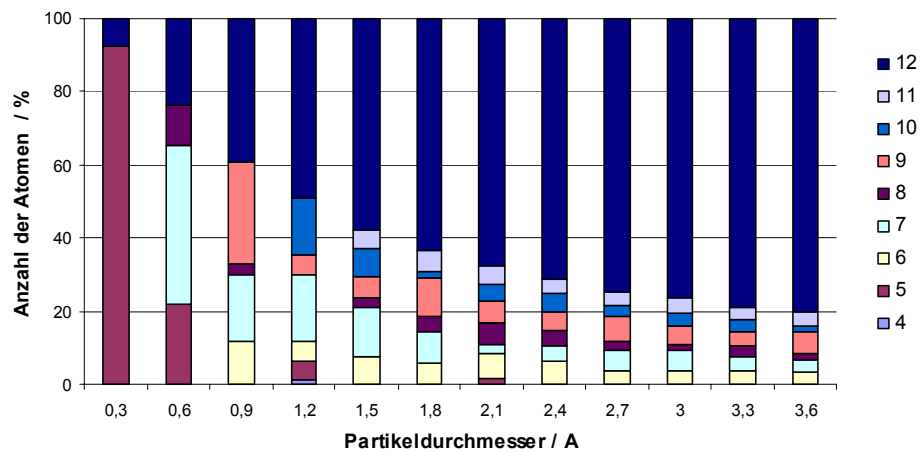


Abb. 4.1 Anzahl von Atomen mit entsprechender Anzahl von Nachbaratomen bei verschiedener Partikelgröße.

Bei einer Variation und Optimierung der Partikelgröße müssen die Änderungen von physikochemischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Im Nanometerbereich hat das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis relativ großen Einfluss auf die chemische Aktivität des Materials und damit auch auf das Adsorptionsverhalten oder z.B. auch die Oxidierbarkeit. In einer Untersuchung von Parmigiani et al. [6] konnte eine erhöhte Tendenz zur Platinoxidation mit sinkenden Teilchengrößen nachgewiesen werden. Es findet demnach eine zunehmende negative Verschiebung des Oxidationspotentials des Platins statt [7]. Im Fall der kathodischen Sauerstoffreduktion an Platin und bei Katalysatorpartikelgrößen kleiner als 4 nm wurde eine Abnahme der Aktivität festgestellt [8]. In den Untersuchungen von Watanabe [9] und Peuckert [10] wurde die geringe Aktivität oxidierter Platinoberflächen für die kathodische Sauerstoffreduktion bestätigt. Aus ihren Untersuchungen ging die höchste massenbezogene Aktivität für Partikelgrößen von ca. 2 nm hervor. Neben der Optimierung durch Variation der Partikelgröße sollte die Herstellung unkompliziert und schnell sein. Durch Mischung vorher hergestellter Katalysatoren mit entsprechenden Partikelgrößen, Beladungen, bzw. einem besonders geeigneten Verhältnis ist es möglich, Katalysatoren für verschiedene Brennstoffe

vorzubereiten. Die Mischungen haben vergleichbare Aktivität mit Katalysatoren, die in einer komplizierten Synthese als Legierung hergestellt wurden [11,12]. Die Untersuchung in einer realen Zelle im Betrieb führt zu der Aussage, dass zwei gemischte Pt- und Ru-Katalysatoren höhere katalytische Aktivität haben als kommerzielle Pt-Ru-Legierungskatalysatoren von E-TEK. In der Literatur wird schon seit längerem diskutiert, ob sich eine Legierungsbildung in mehrmetallischen Systemen positiv auf deren Aktivität auswirkt. Beispielsweise haben Friedrich et al. [13] mit IR-spektroskopischen Untersuchungen von Ru-dekorierten Platineinkristallmodellsystemen durchgeführt. Es wurde neben den typischen CO-Pt-Schwingungen noch ein weiterer Peak festgestellt, der auf CO/Ru-Schwingungen zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass Pt und Ru sehr wahrscheinlich außer als gemeinsame Legierung auch getrennt als separate Nanokristalle vorliegen. Die höhere katalytische Aktivität für die CO-Oxidation von zwei gemischten Katalysatoren im Vergleich zu den Legierungen lässt sich mit dem sogenannten bifunktionellen Mechanismus erklären [14]. Der bifunktionelle Mechanismus wurde zur Interpretation der Ergebnisse verwendet, die in der Arbeit von Long et al. [15] und Waszczuk et al. [16] beschrieben sind. Beide zeigten höhere Aktivitäten von getrennten Partikeln im Vergleich zu Legierungen. Die Verbesserung der Eigenschaften wird durch die viel schnellere Oxidation von CO durch zwei benachbarte Pt- und Ru- Partikel beeinflusst. Mit steigendem Abstand zwischen Pt und Ru wird der Ablauf der Prozesse zunehmend von der Diffusion der sauerstoffhaltigen Spezies abhängig.

Für unsere Untersuchung wurden gemischte Katalysatoren der Fa. E-TEK verwendet. Die Beladung von Pt und Ru Katalysatoren beträgt 20 wt. % auf Vulcan XC-72 – Ruß. Die Partikelgröße wurde durch thermische Behandlung vergrößert. Die Katalysatoren wurden in einem Tiegel im Ofen bei Temperaturen von 500° C, 700° C und 900° C fünf Stunden unter Stickstoffatmosphäre getempert und nach der Behandlung bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Temperaturbehandlung wurden die Katalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen jeweils 30 Minuten in einer Kugelmühle gemischt. Das jeweilige Mischungsverhältnis Pt zu Ru von gemischten und kommerziellen Katalysatoren ist 1:1. Abbildung 4.2 zeigt die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Temperatur der Temperprozesse, die durch XRD-Messungen und aus TEM-Aufnahmen bestimmt wurden. Das reale Verhältnis wurde vor dem Betrieb mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt.

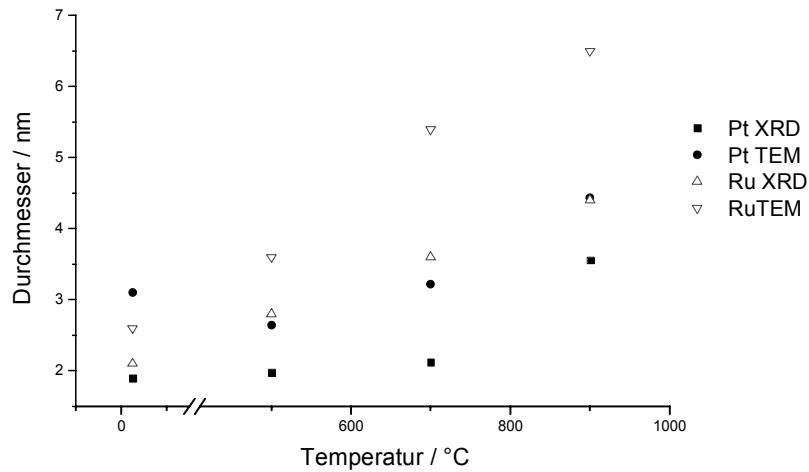


Abb. 4.2 Pt und Ru durchschnittliche Partikelgröße abhängig von der Behandlungstemperatur; XRD- und TEM-Messungen

Die Bezeichnung der hergestellten Katalysatoren ist in Tabelle 4.1 beschrieben. Die Zahl beschreibt die entsprechende Kalzinierungstemperatur. Entsprechend bedeutet Pt500-Ru eine Mischung von bei 500 °C getempertem Pt mit nicht getempertem Ru.

Tab. 4.1 Bezeichnung der kalzinierten und gemischten Katalysatoren

	Pt-Ru000		Pt500-Ru		Pt700-Ru		Pt900-Ru		Pt-Ru500		Pt-Ru700		Pt-Ru900	
20	x	x		x		x		x	x		x		x	
500			x						x					
700					x						x			
900							x							x

Die Abbildung 4.3 zeigt die durch RFA-Untersuchung ermittelte Zusammensetzung der hergestellten Mischkatalysatoren.

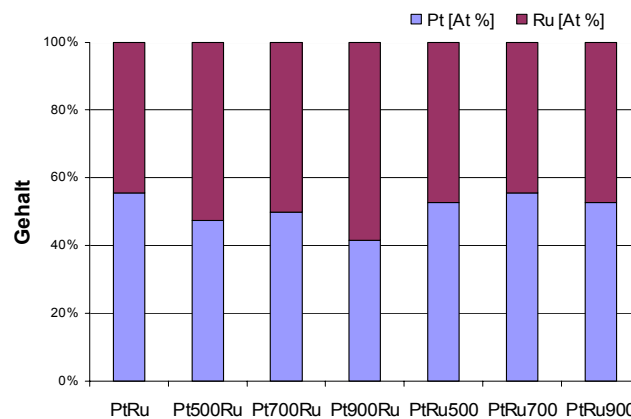


Abb. 4.3 Durch RFA ermittelte Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen

4.1.2 Alkohol-Reduktionssynthese

Die Alkohol-Reduktionssynthese ist eine Alternative zu konventionellen Herstellungsmethoden. Alkohole, wie Ethanol, Methanol, 2-Propanol, Glykol oder Ethoxyethanol, werden als Lösungsmittel und auch als Reduktionsmittel für die Synthese verwendet. Sie werden dabei zu Aldehyden oder Ketonen oxidiert. Der Vorteil dieser Methode ist ihre Einfachheit und Reproduzierbarkeit. Die erreichte Partikelgröße liegt im Nanometerbereich und die Partikel sind gleichmäßig rund. Die Variation der Partikelgröße erfolgt einfach über die Alkoholwahl, die Reduktionstemperatur, die Anzahl und Art der stabilisierten Polymere, sowie die Konzentration an Metallionen und Zusatzstoffen. Die hergestellten Nanopartikel zeigen hohe katalytische Aktivität und sind zudem langzeitstabil.

Die Alkohol-Reduktionssynthese wurde von Hirai et al. [17,18] zur Präparation von kolloidalen Dispersionen kleiner sphärischer Metall-Nanopartikel mit Erfolg angewendet und später von Toshima et al. [19] weiterentwickelt. Wang et al. [20] haben die Pt- und PtRu-Katalysatoren mit dieser Methode als erste hergestellt. Die Lösung für die Katalysatorherstellung bestehend aus H_2PtCl_6 , RuCl_3 , Dodecyldimethyl(3-sulfo-propyl)ammonium hydroxid (SB12), Vulcan XC-72 - Ruß, Methanol und Wasser wurde unter Rückfluss gekocht, filtriert und gewaschen. Mittels TEM erfolgte der Nachweis von Partikelgrößen zwischen 2 bis 3,5 nm bei den so hergestellten Katalysatoren. Sie zeigten dabei im Vergleich mit den E-TEK Katalysatoren ähnliche Eigenschaften wie Pt/C für die Sauerstoffreduktion und von PtRu/C für die H_2/CO -Oxidation. Chen et al. [21] haben Pt auf Ruß (Vulcan XC-72) mit einer veränderten Alkohol-Reduktionssynthese hergestellt. H_2PtCl_6 wurde mit einer Lösung aus Ethylenglykol und KOH gemischt und in einem Mikrowellenofen erwärmt. Der Durchmesser der erhaltenen Pt-Nanoteilchen lag zwischen 3,5 und 4 nm. Für die Methanoloxidation wurde bessere elektrochemische Aktivität des Katalysators gemessen als bei Pt/C – Katalysatoren von E-TEK. Weitere erfolgreiche Versuche mit der Alkohol-Reduktionssynthese mit nachfolgender Mikrowellenheizung zur Herstellung von PtRu auf Kohlenstoffnanoröhrchen wurden von Liu et al. [22] durchgeführt. Die Nanoteilchen wurden homogen auf Nanotubes mit einem Durchmesser von 2-5 nm verteilt. Diese Katalysatoren zeigten wiederum höhere elektrokatalytische Aktivität für die Methanoloxidation sowie eine erhöhte Langzeitstabilität als kommerzielle Katalysatoren. Die Untersuchung von Katalysatoren für die Ethanoloxidation wurde von Zhou et al. [23] beschrieben. In der Synthese wurden die Metallprecursoren in reinem Ethylenglykol oder in wässriger Lösung gelöst. Für die Metallreduktion wurde der pH Wert der Lösung auf zwölf eingestellt und bei 130 °C zwei Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Die präparierten Katalysatoren besaßen Partikelgrößen von 2 – 3,5 nm und eine sehr hohe Aktivität für die Ethanoloxidation.

Für diese Arbeit wurde die Alkohol-Reduktionssynthese nach Spinacé et al. [26] angewendet. Als Proben wurden Monokatalysatoren (Pt/C, Ru/C und Mo/C) und Legierungen (PtRu/C, PtMo/C und PtRuMo/C) synthetisiert (Tab. 4.2). Für die Präparation des PtRu/C Katalysators wurden $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und RuCl_3 (Aldrich) als Edelmetallkomponenten, Ethylenglykol (Merck) als Lösungs- und Reduktionsmittel und Vulcan XC-72 - Ruß als Katalysatorträger verwendet. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und RuCl_3 wurden in einem Schritt zusammen reduziert (Ko-Reduktion) und der synthetisierte Katalysator wird im Folgenden als Legierung bezeichnet. Eine andere Möglichkeit ist die Herstellung mittels einer mehrstufigen Reduktionssynthese (*successive reduction of metal ions*) [24,25]. Die Alkohol-Reduktionssynthese erlaubt die Herstellung von Katalysatoren mit mehr als zwei aktiven Metallen durch einfache Zugabe anderer Metall-Salze (z.B. von Sn, Ni oder W) [26,27]. Bei der Katalysatorpräparation ist deshalb die Wahl des zusätzlichen dritten Elementes besonders wichtig, da nicht jede Kombination für jeden Brennstoff (Reformatgas, Methanol, Ethanol, usw.) auch gleiche Aktivität liefert. Außerdem können nicht komplett reduzierte oxidische Bestandteile aktive Plätze bedecken und somit inaktiv machen.

Tab. 4.2 Zusammenstellung über Alkohol-Reduktionssynthese hergestellter Katalysatoren

Art	Katalysatoren
mono	Pt/C
	Ru/C
	Mo/C
binär	PtRu/C (Mischung und Legierung)
	PtMo/C (Mischung und Legierung)
ternär	PtRuMo/C (Mischung und Legierung)

4.2 Präparation der Membran – Elektroden - Einheit

Die elektrochemische Aktivität der hergestellten Katalysatoren wurde in einer Brennstoffzelle untersucht. Die Einzelzelle besteht aus einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die sich zwischen zwei Graphit- und zwei Kupfer- Platten befindet. Die Graphitplatten haben ein eingefrästes Gasverteilerfeld (*flow field*) für die Gasversorgung zu den Elektroden. Die Kupferplatten dienen der Stromabnahme und der Befestigung der Zelle. Auf ihnen sind auch die Heizkissen zur Zellheizung befestigt. Zwischen den Graphitplatten und der MEA befindet sich die Gasdiffusionsschicht (Gas Diffusion Layer GDL) aus Toray-Paper™. Die Elektroden der Zelle werden direkt auf die Membran gesprüht. In der vorliegenden Arbeit wurden die MEA nach einer Sprüh-Methode von Wilson et al. [28,29] mit den zuvor präparierten Katalysatoren hergestellt.

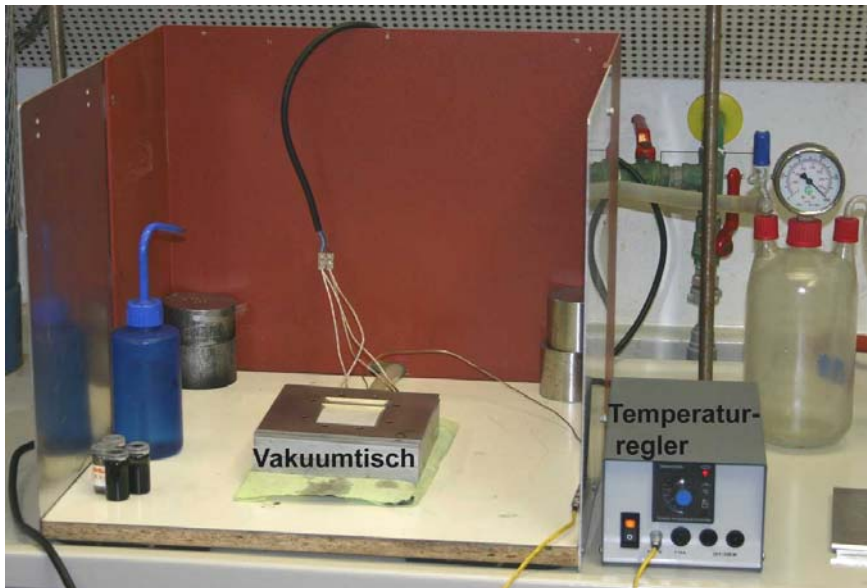


Abb. 4.4 Sprüh-Stand für die MEA-Präparation

Die MEA-Präparation fängt mit der Vorbereitung der Membran an. Die Nafion[®]117 Membran der Fa. DuPont mit entsprechender Größe wird zuerst zwei Stunden in 1M Natronlauge bei 80 °C gekocht, um H⁺-Ionen gegen Na⁺-Ionen auszutauschen. Dadurch wird die Temperaturstabilität der Membran erhöht. Die Reste anhaftender Lauge werden anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und die Membran auf einem Vakuumstisch fixiert. Der Vakuumstisch wird auf eine Temperatur von 100 °C geheizt (Abb. 4.4). Zum Sprühen muss die sogenannte Katalysatorfarbe vorbereitet werden. Sie besteht aus dem Katalysator (0,2 g), destilliertem Wasser (1,2 g), Glycerin (2–4 Tropfen) und Nafion[®]-Ionomer-Emulsion (5 Gew. % Nafion[®]) der Fa. Aldrich (2 g). Alle Komponenten werden für ca. 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. In allen Versuchen wurde die Katalysatorbeladung konstant gehalten und beträgt 0,4 mg cm⁻² Katalysator auf Ruß, entsprechend 20 Gew. % Pt auf Ruß Vulcan XC-72 für die Kathode und 20 Gew. % z.B. Pt-Ru auf Ruß Vulcan XC-72 für die Anode. Das Nafion wird hier direkt mit dem Katalysator gemischt, um eine homogene Verteilung des Ionomers auf der Katalysatorschicht zu bekommen. Allerdings ist nach der Mischung ein Teil des Katalysators inaktiv, da er für den Reaktanden nicht frei zugänglich ist [30,31]. Poltarzewski et al. [32] und Staiti et al. [33] untersuchten den Einfluss der Nafion-Beladung auf die Zelleigenschaften und die entsprechende Änderung der ionischen Leitfähigkeit der Katalysatorschicht. Eine zu hohe Nafion-Menge führt dabei zur Blockade von Elektrodenporen bzw. zur Entwicklung von dünnen Nafion-Schichten. Daraus resultiert ein Anstieg des ionischen Widerstandes.

Die hergestellte Katalysatorfarbe für die Kathode wird mit einer Airbrushpistole direkt auf die Membran in dünnen Schichten gleichmäßig aufgetragen. Wenn die entsprechende Menge

aufgetragen wurde, erfolgt eine Heizperiode für 10 Minuten bei 130 °C. Danach wird die Membran in ein Glas mit Wasser gelegt, während der Vakuumschrank abkühlt. Für die Vorbereitung der zweiten Elektrode muss die Membran mit der unbesprühten Seite nach oben auf dem Vakuumschrank fixiert werden. Die Anode wird genau wie die Kathode auf die Membran gesprüht und dann getrocknet. Die so hergestellte MEA wird noch für zwei Stunden in 1M Schwefelsäure gekocht, um den zu Beginn durchgeführten Ionentausch wieder rückgängig zu machen und anschließend zwei Stunden in destilliertem Wasser bei 80 °C. Die hergestellte MEA hat eine aktive Elektrodenfläche von 25 cm².

In späteren Experimenten wurde die Herstellungsmethode teilweise modifiziert, was zu besseren Ergebnissen führte. Die Katalysatorfarbe wurde nach der Präparation für 24 Stunden in den Kühlschranks gestellt. Die zweite Modifikation war die Verwendung von einem Ultraschallkopf, statt eines Ultraschallbades. Um eine bessere Homogenität der Farbe zu erhalten, wurde zusätzlich eine kleine Menge von Isopropanol zugeführt.

Es wurden in den letzten Jahren viele Versuche durchgeführt, um die Zelleffizienz zu verbessern. Boyer et al. [34] hatten festgestellt, dass die spezifische Leitfähigkeit aktiver Schichten proportional zum Volumenanteil des Nafions ist und diese Ionenleitfähigkeit die Dicke der aktiven Schicht auf 20 – 25 µm begrenzt. Ein optimales Herstellungsverfahren der MEA ist auch notwendig, um verschiedene Potentialverluste in der Zelle zu minimieren, wie die der Kinetik an der Grenzfläche, Elektrolytleitfähigkeit in der Katalysatorschicht, Sauerstoffdiffusion in der Gasphase oder der Wasserbilanz in der Membran. Paganin et al. [35] haben mit Hilfe der Impedanzspektroskopie den Einfluss des Wassers und der Wasserbilanz in der MEA untersucht. Dabei stellten sie fest, dass eine Polarisation der Zelle nur durch den Wassertransport in der Membran bei der Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel beeinflusst wird. Wenn stattdessen Luft benutzt wird, kommen noch Verluste durch Sauerstoffdiffusion und nebenbei auch Wasserdiffusion hinzu, welche besonders bei dicken Membranen beobachtet werden.

4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) vor und nach dem Betrieb

Die Katalysatoren wurden vor und nach dem Betrieb mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction - XRD) auf ihre Struktur untersucht. Aus den mittels XRD-Messungen ermittelten Reflexlagen wurden Aussagen über die Struktur getroffen. Eine Spatelspitze der gemörsterten Pulverprobe wurde auf eine Acetatfolie gebracht und mit Kollodiumkleber festgeklebt. Die Probe wurde mit einem Röntgenpulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie mit einem gekrümmten Germanium (111)-Einkristallmonochromator gemessen. Zur Untersuchung wurde ein Gerät des Typs STADI P der Fa. STOE mit Cu K_{α1}

Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) verwendet mit einem Imageplatedetektor, der einen Winkelbereich von $2\theta = 40^\circ$ abdeckt. Ebenfalls zur Anwendung kam ein STADI P der Fa. STOE mit Mo $K_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) und einem Szintillationsdetektor mit einem Winkelbereich von $2\theta = 6^\circ$. Mit Hilfe der Scherrer-Formel in Gleichung 4.2 können Informationen zur mittleren Partikelgröße (D) der Katalysatorteilchen gewonnen werden [36]. Leider ist die Auswertung der Diffraktogramme im Fall der PEM-Katalysatoren wegen der sehr kleinen Partikelgrößen und entsprechend großen Breite der Reflexe schwierig. Außerdem können keine grundsätzlich vorhandenen amorphen Phasen in der XRD-Messung beobachtet werden.

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

$FWHM$ – Halbwertsbreite des Reflexes

λ – Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

K – Scherrerkonstante ($K = 0,9394$ für sphärische Partikel)

θ – Beugungswinkel

D – Partikelgröße [\AA]

Die Diffraktogramme wurden nach der Rietveld-Methode mit dem Programm *FullProf* verfeinert [37-39]. Zum Fitten wurden nur die Parameter der Nullpunktverschiebung, der Skalen-Faktor, die Gitterkonstanten und die Cagliotti-Funktion y freigegeben. Nach der Verfeinerung wurde die Partikelgröße D_{XRD} gemäß Gleichung 4.3 ausgerechnet. Die Partikelgröße des Katalysators wird aus dieser Gleichung durch die Wellenlänge λ und den Parameter y bestimmt.

$$D_{XRD} = \frac{360 \cdot \lambda}{y \cdot \pi^2} \quad (4.3)$$

Zusätzlich wurden die Katalysatoren aus der Alkohol-Reduktionssynthese, die in einem Reaktor behandelt wurden, bezüglich Strukturänderung untersucht. Für diese Versuche wurde ein spezieller Reaktor verwendet, der in einem Rohrofen eingesetzt und bis zu einer Temperatur von 100°C im Wasserstoffstrom geheizt wurde. Dies soll die Bedingungen in der Brennstoffzelle simulieren, allerdings ohne wässrige Phase und elektrochemische Bedingungen.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Die Katalysatoren wurden vor und nach dem Betrieb mit dem TEM untersucht, um Informationen über die Größe, Homogenität und Kristallinität der Nanoteilchen zu erhalten. Die Untersuchungen der Katalysatoren wurden mit einem CM20 UT von Philips durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Wolfram-Kathode ausgestattet und hat eine Beschleunigungsspannung von 200 kV sowie ein Auflösungsvermögen von 1,9 Å. Zur Probenpräparation wurde eine kleine gemörserte Katalysatormenge in Methanol suspendiert und anschließend ein Tropfen auf ein 3 mm großes Kupfernetz mit Kohlenstofflochfolie aufgebracht. Danach wurde die Probe bei Raumtemperatur getrocknet. Nach abgeschlossener Probenpräparation wurde die Probe auf einen speziellen Probenhalter montiert und in das Mikroskop eingeschleust. Von den untersuchten Proben wurden Bilder aufgenommen und später digitalisiert, um die Partikelgrößen und die Verteilung der Katalysatorteilchen zu bestimmen. Die Partikelgrößen wurden zunächst mit Hilfe der Software *Lince* [40] vermessen und zur weiteren Bearbeitung mit *Adobe Photoshop*® [41,42] vorbereitet.

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis, kurz EDX) wurde als Fingerprintmethode für qualitative Informationen über die im Katalysator vorhandenen Elemente verwendet. Die vom EDX gelieferten Informationen geben einen schnellen Überblick über die tatsächliche Stöchiometrie und Zusammensetzung des Katalysators. Für die Durchführung der Analysen wurde ein EDX S - Gerät von Noran benutzt, welches mit dem Philips CM20 UT-Transmissionselektronenmikroskop gekoppelt ist. Das analysierte Signal wurde mit einem Germanium-Detektor aufgenommen und mit Hilfe des Softwarepackets *Voyager* ausgewertet.

4.5 UI-Messungen und elektrochemische Aktivität

Mit jedem Anodenkatalysator wurden jeweils mehrere MEAs vorbereitet, um eine statistisch verwertbare Datenbasis zu erhalten. Die MEAs wurden in eine Einzelzelle eingebaut und in einem Teststand während des Betriebes untersucht. Der Einbau der MEA in die Einzelzelle wurde bereits im Kapitel 4.2 beschrieben. Bevor die Zelle in Betrieb genommen wurde, musste zuerst die Sauerstofffreiheit aller Rohrleitungen und Verbindungen sichergestellt werden. Deshalb wurde die Anlage 15 Minuten mit Stickstoff gespült. Die Teststände ermöglichen die Untersuchung der MEA in drei verschiedenen Betriebsarten, mit reinem Wasserstoff, mit synthetischem Reformiergas (H_2 mit 75 bzw. 150 ppm CO) und mit gasförmigem Methanol.

Der Teststand besteht im Prinzip aus Durchflussreglern für die Gase, einem Befeuchter für das Brenngas, einem Heizschlauch, einem Verdampfer für Methanol und einer elektronischen Last mit Potentialanzeige (Abb. 4.5).

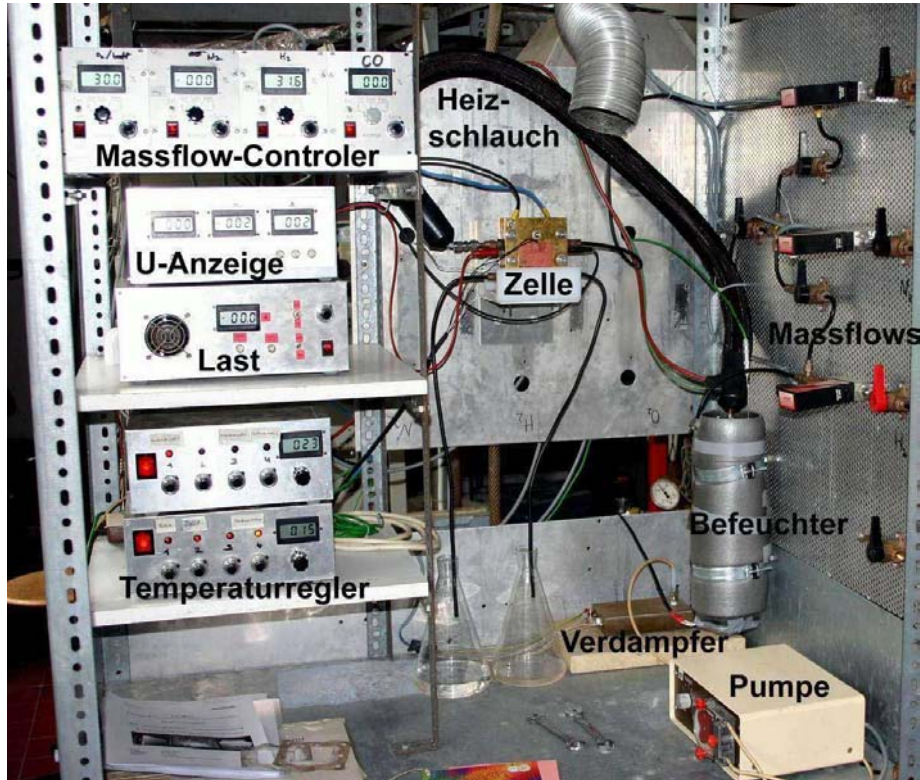


Abb. 4.5 Bild des Teststands für die Untersuchung von PEM-Brennstoffzellen

Im Wasserstoff- bzw. Reformiergasbetrieb wurde der H_2 -Durchfluss auf 150 ml min^{-1} (5.0 von Linde) und auf 75 ml min^{-1} für Sauerstoff (3.5 von Linde) geregelt. Der Sauerstoff wurde direkt zur Kathode geliefert, der Wasserstoff wurde noch durch einen aufgewärmten Befeuchter (70°C) geführt. Zwischen Befeuchter und Zelle befindet sich noch ein Heizschlauch (geheizt auf 125°C), um die Wasserkondensation zu vermeiden. Im Reformiergasbetrieb wurden 75 ppm bzw. 150 ppm CO Kohlenmonoxid (5 Vol. % in Stickstoff von Linde) dem Wasserstoff zugemischt. Im Methanolbetrieb wurde der Teststand umgebaut und zusätzlich mit einem Verdampfer ausgestattet. Als Brennstoff wurde 1 molare wässrige Methanollösung verwendet, die im Verdampfer bei einer Temperatur von 140°C verdampft wurde. Eine Schlauchpumpe wurde für die konstante Methanolversorgung der Zelle mit einem Durchfluss von 1 ml min^{-1} verwendet. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einem Durchfluss von 50 ml min^{-1} verwendet. Die entsprechende CO-Konzentration auf der Anodenseite war ca. 170 ppm. Als Oxidationsmittel wurde Sauerstoff mit einem Durchfluss von 100 ml min^{-1} zudosiert. Im Gegensatz zu Wasserstoff- und Reformiergasbetrieb wurde die Arbeitstemperatur der Zelle auf 95°C erhöht.

Die Strom-Spannungsmessungen wurden erst nach einer bestimmten Betriebszeit (ca. 24 Stunden) der Zelle durchgeführt. Diese Konditionierungszeit ist notwendig, um die Na^+ -Ionen und organische Verbindungen zu entfernen, die nach der MEA-Herstellung zurück geblieben sind. Der Strom wurde in kleinen Schritten bis Null mit der elektronischen Last eines Potentiometers reduziert und die entsprechende Zellspannung vom Potentialmessgerät registriert. Die Aufnahme der Zellspannung bei gewählter Stromstärke erfolgte erst nach ca. zwei Minuten pro Messwert, wenn die Zelle einen quasistationären Zustand erreicht hatte. Zur Bestimmung der Zellaktivität aus den Strom-Spannungsmessungen wurden die Stromdichten der Zelle bei 600 mV Zellspannung für H_2 - und H_2/CO - Betrieb und bei 300 mV Zellspannung im Methanolbetrieb verwendet. Die relative Aktivität wurde gemäß Gleichung 4.4 berechnet.

$$\text{Aktivität} = \frac{i_a}{i_{\text{H}_2}} \cdot 100 [\%] \quad (4.4)$$

wobei:

i_a – gemessene Stromdichte in Acm^{-2} bei 600 mV bzw. 300 mV

i_{H_2} – Stromdichte in Acm^{-2} bei 600 mV bzw. 300 mV im H_2 -Betrieb für Pt-ETEK

4.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine gut geeignete Untersuchungsmethode für PEM-Brennstoffzellen, die zerstörungsfrei im Betrieb durchgeführt werden kann. Der Einbau von externen Messfühlern, Sensoren, usw. kann zu Veränderungen in der Zelle führen und dadurch exakte Messungen und die Interpretation der Messdaten erschweren. Mit EIS können die Messungen ohne zusätzliche äußere Einflüsse durchgeführt werden. Alle notwendigen Messsignale können direkt an den Zellelektroden abgegriffen werden und nicht in der Zelle. In einer EIS-Untersuchung werden die Reaktionen des Systems auf ein aufgezwungenes AC-Signal (Wechselstrom) mit sehr kleiner Amplitude gemessen. Wegen des kleinen Werts des AC-Signals kommt es zu keinen Störungen oder negativen Einflüssen bei der Zelluntersuchung. Die EIS-Untersuchung ermöglicht die sehr schnelle Untersuchung der Zellreaktionen. Die Abhängigkeit der verschiedenen Betriebszustände von äußeren Parametern wie z.B. Austrocknung bzw. Befeuchtung der Membran, Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid, usw. kann relativ leicht ermittelt werden. Ursprünglich wurde die EIS-Technik für die Untersuchung der Doppelschichtkapazität (*double layer capacitance*) und in der Wechselstrompolarographie eingesetzt [43,44]. Heutzutage wird die EIS hauptsächlich für die Charakterisierung von elektrischen Materialeigenschaften und für Verbindungen

stromführender Elektroden benutzt [45]. In der vorliegenden Arbeit wurden die EIS-Messungen mit einem Gerät IM6 der Fa. Zahner durchgeführt. Es ist ein komplexer Aufbau für elektrochemische Untersuchungen, wie Impedanzspektroskopie, zyklische Voltammetrie, zeitabhängige Datenaufnahme, Störungsmessungen usw. Die Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 10 kHz bis 100 mHz durchgeführt, wobei die Amplitude des AC-Signals auf 10 mV eingestellt wurde. Jede MEA wurde bei verschiedenen Zellspannungen bzw. bei verschiedenen Stromdichten untersucht. Danach wurden entsprechende Modelle der Zelle aufgestellt, deren Simulation mit den Programmen der Fa. Zahner [46] und einem ZView [47] durchgeführt und das Ergebnis der Simulation mit den aufgenommenen Spektren verglichen.

4.7 Andere Charakterisierungsmethoden

Das Verhältnis von Pt zu Ru in den Katalysatoren wurde vor und nach dem Einsatz in der Brennstoffzelle mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an einem Xlab 2000 (Spectro Analytical Instruments GmbH) bestimmt.

Die Katalysatoren wurden mit einem Scanning Electron Microscope (SEM) Quanta 200 ESEM FEG der Fa. FEI, 20kV, mit einer Schottky-Feldemissionskathode aufgenommen, der als ein Raster-Elektronenmikroskop (REM-Modus) verwendet wurde. Das Gerät ermöglicht die Untersuchung im Hoch- (HV), Niedrig- (LV) Vakuum und sogenanntem ESEM-Modus (Environmental SEM) und ist mit einem Oxford Inca Energy Dispersive X-ray (EDX) System für die chemische Analyse ausgestattet. Die Katalysatoren wurden auf strukturelle Änderungen im mikroskopischen Bereich vor und nach dem Einsatz in einer Brennstoffzelle untersucht.

Für die Charakterisierung des Katalysators (aus der Alkoholreduktionssynthese) wurden ex-situ Untersuchungen mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) am Strahl X1 des Positronenspeicherrings DORIS beim HASYLAB am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die Katalysatoren wurden nicht als Pellets gepresst, sondern in einem speziellen Probenhalter in dem Reaktor eingesetzt, danach bei Raumtemperatur und bei 100 °C in Luft bzw. in Wasserstoffatmosphäre untersucht. Die Proben wurden als Pulver zwischen zwei Glasfritten (Glasfilterpapier) eingesetzt, um den Gasdurchfluss durch die untersuchte Probe erhalten zu können. Die Messungen wurden in Transmission-Geometrie an der Pt L3-Kante bei 11564 eV und an der Ru K-Kante bei 22117 eV durchgeführt, wobei eine dünne Metallfolie als Referenz verwendet wurde.

Literaturverzeichnis

1. H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, „Erzeugung von kolloidalen Übergangsmetallen in organischer Phase und ihre Anwendung in der Katalyse“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1991, 1312-1314
2. T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, H. Bönemann, „PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts“, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1998, 925-931
3. E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Brazilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2, 2003
4. E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, „Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles“, *J. Power Sources*, 129, 2004, 121-126
5. A. Honji, T. Mori, Y. Hishinuma, „Dispersed on Carbon Catalyst for a Fuel Cell: A Preparation with Sorbitan Monolaurate“, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1990, 2084-2087
6. F. Parmigiani, E. Kay, P.S. Bagus, „Anomalous oxidation of platinum clusters studied by X-ray photoelectron spectroscopy“, *J. Electron Spectrosc. & Rel. Phen.* 50, 1990, 39-46
7. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, y. Iwanaga, Y. Matsuda, „Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous solution of sulfuric acid“, *Electrochim. Acta* 34, 1989, 453-458
8. S. Mukerjee, „Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis“, *J. Appl. Electrochem.* 20, 1990, 537-548
9. M. Watanabe, H. Sei, P. Stoneheart, „The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen“, *J. Electroanal. Chem.* 261, 1989, 375-387
10. M. Peuckert, T. Yoneda, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, „Oxygen reduction on small supported platinum particles“, *J. Electrochem. Soc.* 133, 1986, 944-946
11. D. Zimmermann, „Strukturelle und elektrochemische Untersuchungen an Platin-Ruthenium Mischungen mit verschiedenen Zusammensetzungen als Katalysatoren für die Membran Brennstoffzelle. Diplomarbeit, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU-Darmstadt, 2002
12. C. Roth, „Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung rußgeträgerter Pt-Ru und Pt-Ru-W Katalysatoren für die Anwendung in Membran-Brennstoffzellen“. Dissertation, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt, 2002
13. K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming, and J. Stumper, „CO Adsorption and Oxidation on a Pt(111) Electrode Modified by Ruthenium Deposition: An IR Spectroscopic Study“, *J. Electroanal. Chem.* 402, 1996, 123–128

14. M. Watanabe, S. Motoo, „Electrocatalysis by Ad-Atoms Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms“, J. Electroanal. Chem. 60, 1975, 267–273
15. J. W. Long, R. M. Stroud, K. E. Swider, D. R. Rolison, „How to Make Electrocatalysis More Active for Direct Methanol Oxidation-Avoid PtRu Bimetallic Alloys“, J. Phys. Chem. B 104, 42, 2000, 9772–9776
16. P. Waszczuk, J. Solla-Gullón, H.-S. Kim, Y. Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski, „Methanol Electrooxidation on Platinum/Ruthenium Nanoparticles Catalysts“, J. Catalysis. 203, 2001, 1–6
17. H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima K. Adachi, „Colloidal rhodium in polyvinyl alcohol as hydrogenative catalyst of oleins“, Chem. Lett., 1976, 905
18. H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, „Preparation of colloidal rhodium in Poly(vinyl alcohol) by reduction with Methanol“, J. Macromol. Sci. Chem., A12, 1978, 1117
19. N. Toshima, T. Yonezawa, „Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications“, N. J. Chem., 1998, 1179–1201
20. X. Wang, I.-M. Hsing, „Surfactant - stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells“, Electrochim. Acta, 47, 2002, 2981–2987
21. W.X. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, „Microwave-assisted synthesis of carbon - supported Pt nanoparticles for fuel cell applications“, Chem. Commun., 2002, 2588–2589
22. Z. Liu, J.Y. Lee, W. Chen, M. Han, L.M. Gan, „Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles“, Langmuir, 20, 2004, 181–187
23. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, „Pt - based anode catalysts for direct ethanol fuel cells“, Appl. Catal. B, 46, 2003, 273–285
24. E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, „Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process“, J. Power. Sources, 137, 2004, 17-23
25. E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, „Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles“, J. Power Sources 2004, 129, 121-126
26. E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Brazilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2, 2003
27. E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto, „Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts“, Electrochem. Comm., 7, 4, 2005, 365-369
28. M.S. Wilson, S. Gottesfeld, „Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes“, J. Appl. Electrochem., 22, 1992, 1-7

- 29 M.S. Wilson, S. Gottesfeld, „High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-Low Platinum Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells“, J. Electrochem. Soc., 139, 1992, L28–30
- 30 M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, „New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells“, J. Electrochem. Soc., 142, 1995, 463–468
- 31 M. Uchida, Y. Aoyama, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta, „Improved Preparation Process of Very-Low-Platinum-Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells“, J. Electrochem. Soc., 145, 1998, 3708–3713
- 32 Z. Poltarzewski, P. Staiti, A. Alderucci, W. Wieczorek, N. Giordano, „Nafion Distribution in Gas Diffusion Electrodes for Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications“, J. Electrochem. Soc., 139, 1992, 761-764
- 33 P. Staiti, Z. Poltarzewski, A. Alderucci, G. Magio, N. Giordano, „Solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC) research and development at the institute CNR-TAE of messina“, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 1994, 523-527
- 34 C. Boyer, S. Gamburgzev, O. Velez, S. Srinivasan and A. J. Appleby, „Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes“, Electrochim. Acta, 43, 1998, 3703-3709
- 35 V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer E.R. Gonzalez, „Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell“, Electrochim. Acta, 43, 1998, 3761-3766
- 36 H. Krischner, and B. Koppelhuber-Bitschnau, „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“, 5. Auflage, Fried. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1994
- 37 J. Rodriguez-Carvajal, “FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, Frankreich, 1990, 127
- 38 T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, “WinPlotr: A windows tool for powder diffraction pattern analysis”, Mat. Sci. Forum, 378–381, 2001, 118–123
- 39 J. Rodriguez-Carjaval, „Hilfe zur Bedienung von Fullprof, Fullprof-Manual“, 1998
- 40 S. L. Dos Santos e Lucato, *Lince ver. 2.42*, TU Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaft, Ceramics Group, 1999
- 41 P. Lewandowsky, „Photoshop 6: Lösungen für Anwender für MAC und PC“, Rewohlt Verlag, Reinbeck, 2001, ISBN 3-499-60091-9
- 42 U. Häßler, „Photoshop 6 : innovatives Bildmanagement“, Springer, Berlin, 2002, ISBN 3-540-41614-5
- 43 A. Lasia, „Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application“, Mod. Aspects. Electrochem., 32, 1999

- 44 M. Sluyters-Rehbach, „Impedances of Electrochemical Systems : Terminology, Nomenclature and Representation Part I: Cells with Metal Electrodes and Liquid Solution“, Pure & Appl. Chem., 66, 9, 1994, 1831-1891
- 45 J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York, 1987
- 46 IM6 Owner's Manual, „ Impedance Spectrum Analyser Universal Electrochemical Interface“, Zahner Meßtechnik, Kronach 1998
- 47 D. Johnson, *ZView ver. 2.3f*, Scribner Associates, Inc. 1990-2000

Kapitel 5

5 Grundlagen der Elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie

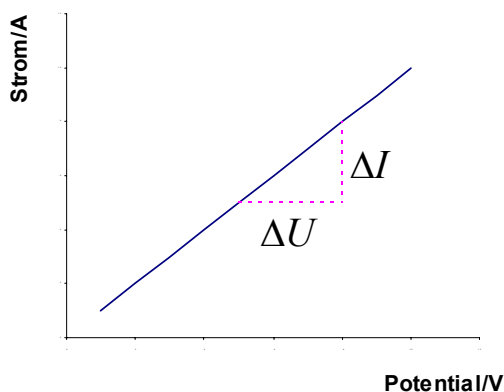
Die Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie (EIS) ist eine Untersuchungsmethode, die in den letzten Jahren vielfach zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme verwendet wurde. Aufbau und Bedienung sind einfach und die Messung hat keinen Einfluss auf die untersuchte Probe im Einsatz. Sie ermöglicht die relativ schnelle Untersuchung verschiedener Stoffe und ist hauptsächlich zerstörungsfrei. Daher eignet sie sich als *in-situ* Methode

5.1 Definition der Impedanz [1-3]

Allgemein bekannt ist der Widerstand von stromleitenden Elementen (Kabel, usw.). Diese Tatsache ist durch das Ohmsche Gesetz [2] beschrieben: Der Spannungsabfall (U) über einem metallischen Leiter (Ohmscher Widerstand) ist bei konstanter Temperatur proportional zu dem hindurch fließenden elektrischen Strom mit der Stromstärke (I) (Gl. 5.1), bzw. die Stromstärke im Gleichstrom, der in einem Stromleiter fließt, ist direkt proportional zu der Spannung (U) über diesem Leiter (Gl. 5.2).

$$U \sim I \quad (5.1)$$

$$I = \frac{U}{R} \quad (5.2)$$



$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \text{const}$$

Abb. 5.1 Definition des Ohmschen Widerstands

Die Proportionalitätskonstante wird dabei als elektrischer Widerstand des Bauteils mit R bezeichnet. Als Einheit wird $1 \text{ Ohm} = 1 \Omega = 1 \text{ V/A}$ benutzt. Die folgenden Eigenschaften definieren einen idealen Widerstand.

- Das Ohmsche Gesetz gilt bei allen Stromdichten und allen Spannungen
- Der Widerstand ist unabhängig von der Frequenz des Stromes
- Wechselstrom und -spannung sind immer in Phase.

Für die Beschreibung der elektrischen Schaltkreiselemente wird die Impedanz Z , bzw. der Wechselstromwiderstand verwendet. Das Ohmsche und die Kirchhoff'schen Gesetze gelten in Wechselstromkreisen in analoger Form, nur müssen die Impedanzen als komplexe Zahlen aufgefasst werden. Hierbei müssen jedoch Phasenverschiebungen zwischen Strom und Spannung aufgrund von induktiven und kapazitiven Bauteilen berücksichtigt werden (Gl. 5.3).

$$U(t) = Z \cdot I(t) = |Z| \cdot |I| \exp(j\omega t - \varphi) \quad (5.3)$$

oder:

$$u(t) = u_0 (\cos \omega t) \quad (5.4)$$

$$i(t) = i_0 (\cos \omega t + \varphi) \quad (5.5)$$

wobei:

u_0, i_0 – entsprechend Spannungs- und Stromamplitude

ω – Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$)

φ – Phasendifferenz zwischen Strom $i(t)$ und Spannung $u(t)$

Die Phasendifferenz zwischen Strom $i(t)$ und Spannung $u(t)$ kann graphisch gezeigt werden (Abb. 5.2). Die wird als Verhältnis der Spannung im Frequenzbereich ($u(\omega)$) zu dem gemessenen Strom ($i(\omega)$) berechnet. (Gl. 5.6).

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (5.6)$$

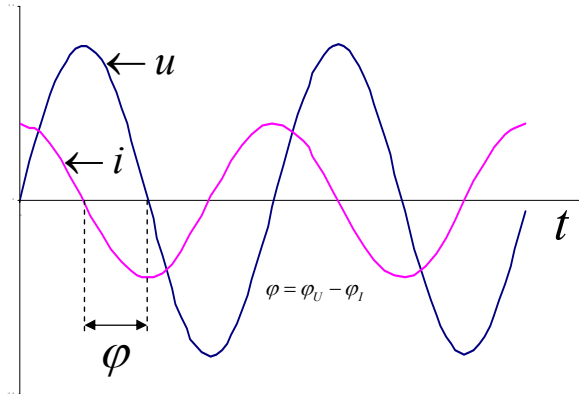


Abb. 5.2 Graphische Darstellung von Wechselstrom (i) und Wechselspannung (u) mit Frequenz (ω) vs. Zeit (t)

Die Impedanz kann auch mit der Euler-Beziehung beschrieben werden.

$$\exp(j \cdot \varphi) = \cos \varphi + j \cdot \sin \varphi \quad (5.7)$$

$$u(t) = u_0 \exp(j \cdot \omega t) \quad (5.8)$$

$$i(t) = i_0 \exp(j \cdot \omega t + j \cdot \varphi) \quad (5.9)$$

damit wird die Impedanz gemäß Gleichung 5.10 zu:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = |Z| \exp(j \varphi) = |Z| \exp(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (5.10)$$

Die Impedanz ist eine komplexe Größe, die als Vektor bezeichnet werden kann. Sie wird als die Summe von Real- und Imaginärteil beschrieben (Gl. 5.11).

$$Z = Z' + j \cdot Z'' \quad (5.11)$$

Der Realteil entspricht einem Ohmschen Widerstand, d.h. $Z' = R$ und entsprechend der Imaginärteil einer Reaktanz (Blindwiderstand), d.h. $Z'' = X$.

$$Z = R + jX = |Z| \exp(j \varphi) \quad (5.12)$$

wobei:

$$R = |Z| \cos \varphi \quad (5.13)$$

$$X = |Z| \sin \varphi \quad (5.14)$$

Der Impedanzbetrag $|Z|$ (Vektorlänge) ist wie folgt definiert:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5.15)$$

und die Phasenverschiebung als:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{X}{R}\right) \quad (5.16)$$

Die graphische Darstellung der Impedanz als Vektor ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Der Realteil wird auf der x-Achse, der Imaginärteil auf der y-Achse abgetragen. Da bei der Bestimmung von Elektrodenimpedanz hauptsächlich kapazitive und Ohmsche Anteile vorhanden sind, wird der Imaginärteil meistens negativ aufgetragen.

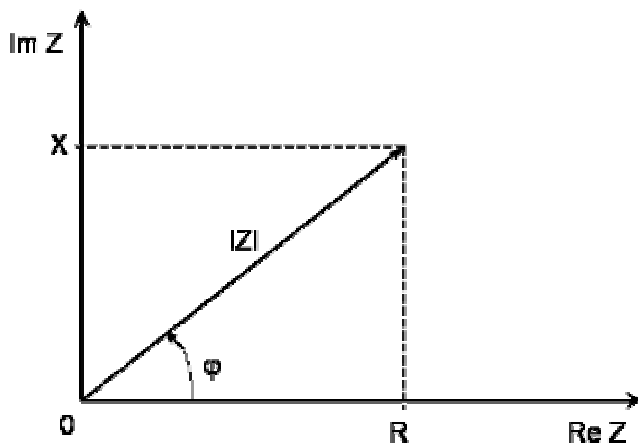


Abb. 5.3 Darstellung einer Impedanz mittels Nyquist-Plot [4]

Die Impedanz wird als Vektor der Länge $|Z|$ interpretiert und der Winkel φ wird immer zwischen diesem Vektor und der x-Achse gemessen, wobei $\varphi = \arctg(Z)$ ist. Die beschriebene graphische Darstellung der Impedanz wird als Auftragung nach Nyquist (Nyquist-Plot oder Ortskurve) bezeichnet. Die zweite mögliche graphische Darstellung der Impedanz ist die Auftragung nach Bode (Bode-Plot). Um die Übertragungsfunktion graphisch darstellen zu können, werden zwei Diagramme benötigt. Der absolute Impedanzwert (Impedanzbetrag) $|Z|$ und die Phase φ werden in einer Funktion dargestellt (Abb. 5.4). Um mehrere Größenordnungen von ω anschaulich zu machen, wird die Frequenz ω in beiden Diagrammen logarithmisch abgetragen. Im Vergleich zum Nyquist-Plot sind hier die Informationen über die Frequenz zugänglich.

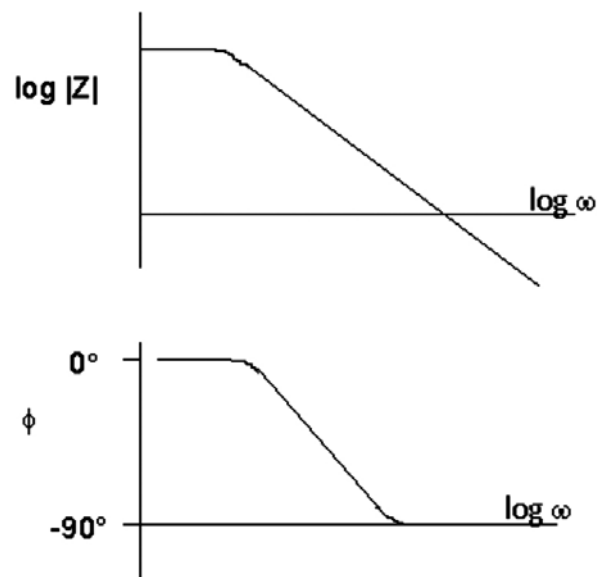
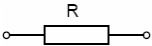
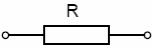
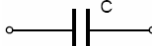
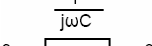

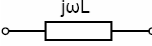


Abb. 5.4 Darstellung mittels Bode-Plot [4]

5.2 Elemente des elektrischen Ersatzschaltbildes [1-3]

Die Messungen der elektrochemischen Impedanz werden in einem elektrischen Ersatzschaltbild abgebildet. Dazu werden die aus der Elektrotechnik bekannten passiven Bauelemente Widerstand R , Kapazität C und Induktivität L verwendet. Der einfache Vergleich und die oftmals verwendeten Symbole dieser Komponenten sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tab. 5.1 Definition der Elemente des Ersatzschaltbildes und ihre Impedanzen.

Element	Verhältnis U zu I	Impedanz
Widerstand	$U = I \cdot R$ 	$Z = R$ 
Kondensator	$I = C \cdot du/dt$ 	$Z = 1/j\omega C$ 
Induktivität	$U = L \cdot di/dt$ 	$Z = j\omega L$ 

Bei der Zusammenschaltung von Impedanzen entstehen Differentialgleichungen (du/di), deren Lösung im Zeitbereich aufwändig sein kann. Durch Transformation in den Frequenzbereich kann man Differentialgleichungen auf Polynome zurückführen. Damit lässt sich die Zusammenschaltung der Impedanzen leicht berechnen und durch Rücktransformation wieder

auf reelle Ströme und Spannungen zurückführen. Die Transformation in den Frequenzbereich geschieht durch das Ersetzen der zeitlichen Ableitung (d/dt) durch $j\omega$. Dabei ist j die imaginäre Einheit $\sqrt{-1}$ und ω die Frequenz, mit der die sinusförmigen Ströme und Spannungen schwingen. Damit wird die Impedanz eines Widerstandes, einer Induktivität oder einer Kapazität berechenbar.

5.2.1 Widerstand

Der Widerstand R ist ein lineares Element, dessen Impedanz nicht von der Frequenz abhängt. (Gl. 5.17).

$$Z_R = R \quad (5.17)$$

Die Impedanz eines Ohmschen Widerstands wird auf dem Nyquist-Plot als Punkt auf der Real-Achse (x-Achse) abgebildet, da der Widerstand unabhängig von der Frequenz ist (Abb. 5.5).

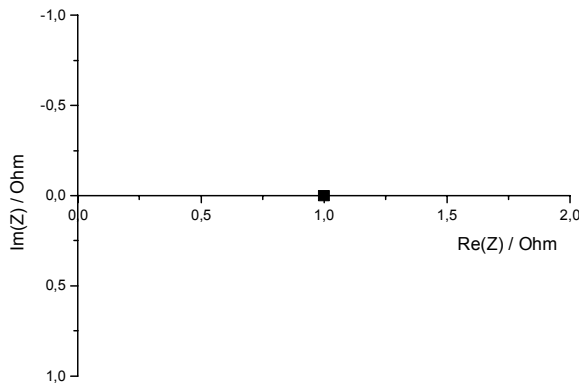


Abb. 5.5 Impedanz eines idealen Widerstands auf dem Nyquist-Plot ($R = 1\Omega$)

5.2.2 Herleitung der Impedanz einer Kapazität

Ein Kondensator entsteht, wenn zwei Elektroden durch einen Nichtleiter (Isolator) getrennt sind. Die Kapazität (C) hängt in diesem Fall von der Elektrodengröße (A), dem Abstand (d) zwischen den Elektroden und von den Eigenschaften (ϵ_r) dieses Nichtleiters (Gl. 5.18) ab.

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (5.18)$$

wobei:

ϵ_0 – Dielektrizitätskonstante (absolute Dielektrizitätskonstante)

ϵ_r – relative Dielektrizitätskonstante

Bei einem Kondensator gilt die Differentialgleichung (Gl. 5.19)

$$i_c = C \cdot \frac{du_c}{dt} \quad (5.19)$$

wobei C die Kapazität des Kondensators ist.

Da die Impedanz als Quotient von Spannung und Strom definiert ist, ergibt sich im Fall des Kondensators folgende Differentialgleichung (Gl. 5.20):

$$Z_c = \frac{u_c}{i_c} = \frac{u_c}{C \cdot \frac{du_c}{dt}} \quad (5.20)$$

Sind Spannung u_c und Strom i_c sinusförmig, können diese Parameter jetzt als U_c und I_c bezeichnet werden. Die Ableitung nach der Zeit kann durch Multiplikation mit $j\omega$ umgeformt werden, um die Differentialgleichung zu umgehen (Gl. 5.21).

$$Z_c = \frac{U_c}{I_c} = \frac{U_c}{C \cdot j\omega \cdot U_c} = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{jX_c} \quad (5.21)$$

wobei X_c die kapazitive Reaktanz (Blindwiderstand) ist.

Die Impedanz eines idealen Kondensators wird im Nyquist-Plot als gerade Linie dargestellt, die senkrecht auf der x-Achse steht und in die Richtung negativer Werte läuft, wie in Abbildung 5.6 gezeigt. Diese Linie kann als unendlich viele Punkte interpretiert werden, die als Vektorende der Impedanz aufgezeichnet wurden und der Frequenz ω von 0 bis zum Maximum entsprechen.

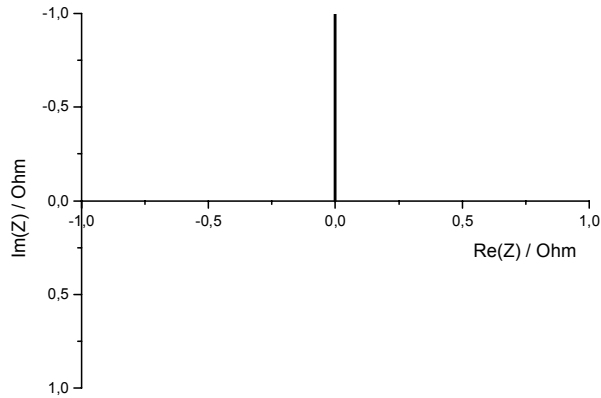


Abb. 5.6 Impedanz eines idealen Kondensators im Nyquist-Plot ($C = 1\text{F}$, Frequenz von 0,16 mHz bis 10 kHz)

5.2.3 Induktivität

Die Impedanz einer Spule lässt sich ähnlich wie bei einem Kondensator berechnen.

$$u_C = L \cdot \frac{di_L}{dt} \quad (5.22)$$

wobei L die Induktivität der Spule ist.

$$Z_L = \frac{u_C}{i_L} = \frac{L \cdot \frac{di_L}{dt}}{i_L} \quad (5.23)$$

$u_C(t)$, $i_L(t)$ werden auch hier als sinusförmig angenommen und durch U_L und I_L ersetzt.

$$Z_L = \frac{U_L}{I_L} = \frac{L \cdot j\omega \cdot I_L}{I_L} = j\omega L = jX_L \quad (5.24)$$

wobei X_L die induktive Reaktanz (Blindwiderstand) ist.

Die graphische Darstellung der Impedanz einer idealen Induktivität zeigt sich wie beim Kondensator als gerade Linie, allerdings in Richtung positiver Werte verlaufend (Abb. 5.7).

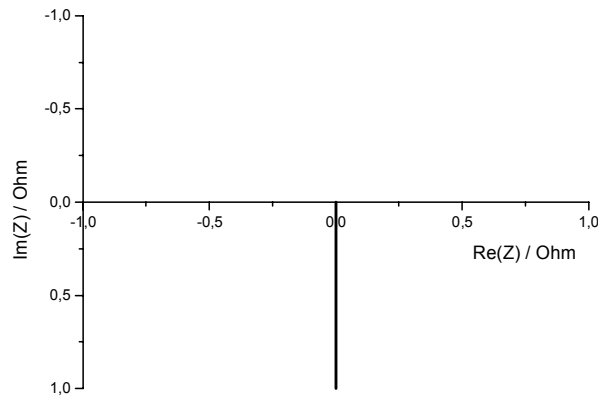


Abb. 5.7 Impedanz einer idealen Spule im Nyquist-Plot ($L = 1\text{H}$, Frequenz von $1\text{ }\mu\text{Hz}$ bis $0,16\text{ Hz}$)

5.2.4 Serielle und parallele Elementverbindungen des elektrischen Stromkreislaufes

Eine elektrochemische Zelle kann als ein Ersatzschaltbild bezeichnet werden mit u.a. oben beschriebenen Elementen (Widerstand, Kapazität und Induktivität). Diese Grundelemente können durch serielle und parallele Verschaltung zur Bildung eines Modells der Zelle führen. Um die Impedanz eines gesamten Ersatzschaltbildes berechnen zu können, müssen bestimmte Regeln beachtet werden. Bei der Reihenschaltung (Abb. 5.8) werden die Impedanzen der Einzelelemente addiert (Gl. 5.25).

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad (5.25)$$

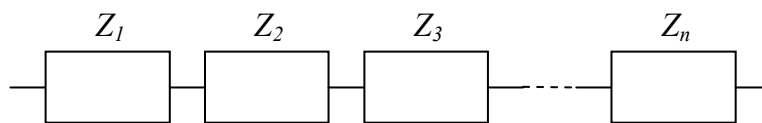


Abb. 5.8 Serielle Verbindung der Elemente

Wenn die Elemente parallel verbunden sind (Abb. 5.9), ergibt sich der Kehrwert der Gesamtimpedanz aus der Addition der reziproken Einzelelemente.

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (5.26)$$

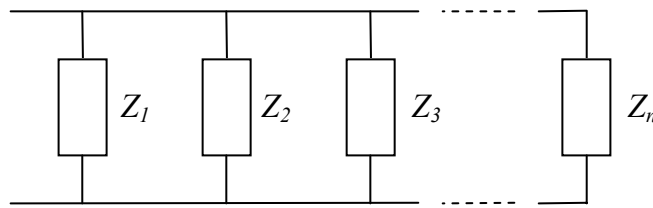


Abb. 5.9 Parallele Verbindung der Elemente

Durch serielle Verschaltung wird die Gesamtimpedanz erhöht, durch parallele Verschaltung verringert. Bei einer parallelen Verbindung von nur zwei Elementen kann die Impedanz gemäß Gleichung 5.27 berechnet werden.

$$Z_{eq} = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (5.27)$$

Serielle und parallele Verbindungen sind die wichtigsten Verbindungen in einem zweipoligen System, wie es meistens in der EIS-Untersuchungstechnik verwendet wird.

Wir gehen von einer parallelen Verbindung eines Widerstands und eines Kondensators aus, die zusätzlich seriell mit einem Widerstand verschaltet sind (Abb. 5.10a). Punkte, die sich auf dem Halbkreis befinden (Abb. 5.10b), entsprechen der Frequenz ω von 0 bis Maximum. Der dargestellte Halbkreis ist charakteristisch für eine Zeitkonstante, und bei der EIS-Messung können mehrere solcher Zeitkonstanten bzw. Halbkreise berücksichtigt werden. Eine Zeitkonstante entspricht für parallele Verbindung einem Kondensator mit einem Widerstand. Der Halbkreis ist um den Wert des Widerstands R_1 auf der x-Achse verschoben. Der Durchmesser des Halbkreises wird durch den Widerstand R_2 bezeichnet.

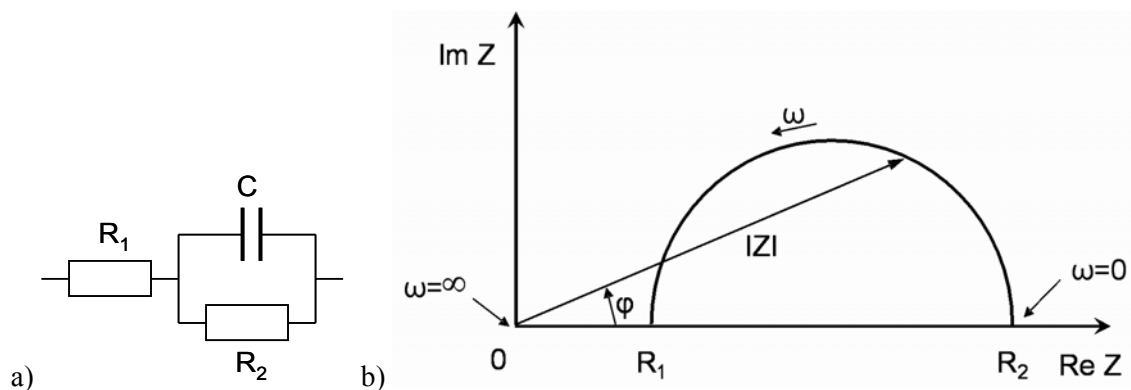


Abb. 5.10 Ersatzschaltbild mit serieller und paralleler Verbindung der Elemente (a) und graphische Darstellung der Impedanz im Nyquist-Plot (b)

Bei Messungen an der Zelle, die ohne Vergleichselektrode durchgeführt wurden, wird die Zellimpedanz durch Hintereinanderschaltung von zwei Elektrodenimpedanzen und der Ohmschen Widerstände in der Zelle dargestellt (siehe Kapitel 5.4).

5.3 Elemente und entsprechende Reaktionen in der Zelle [3-8]

In diesem Kapitel wird versucht, die einzelnen Zellelemente und Reaktionen näher zu beschreiben. Ein Modell einer elektrochemischen Zelle kann aus elektrischen Elementen aufgebaut werden, welches die Bauteile und inneren Reaktionen der Zelle enthält. Zur Gesamtüberspannung eines elektrochemischen Prozesses tragen alle Teilschritte des elektrochemischen Gesamtprozesses bei. Dazu gehören Stofftransport, chemische Teilreaktionen, Adsorption, Elektronendurchtritt oder Diffusion, die sich nicht mit linearen zeitinvarianten Bauelementen modellieren lassen. Durch Variation von Elementen des Ersatzschaltbildes und ihrer Parameter wird versucht, die gemessenen Ortskurven möglichst genau zu beschreiben. Damit können Aussagen über den Ablauf der Reaktion gemacht werden. Um optimierte Ergebnisse, d.h. möglichst weit reichende Aussagen über Einzelprozesse und elektrodenkinetische Schritte zu erhalten, muss man versuchen, das Impedanzverhalten durch verschiedene Ersatzschaltkreise zu simulieren. In der nachfolgenden Simulation werden einfache Ersatzschaltkreise aufgestellt und die entsprechenden Nyquist- oder Bodediagramme qualitativ und quantitativ simuliert und diskutiert. Wie bei jeder Modellbildung kommt es auch hier zu kleinen Abweichungen, die durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden, wie Diffusion, Durchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht, vor- oder nachgelagerte Reaktionen und durch Kristallisation (Ein-/Ausbau von Ionen in/aus dem Kristallgitter). Weil die Elektrodenreaktion komplex ist und aus mehreren Teilschritten besteht, kommen hier noch zusätzliche Faktoren gleichzeitig vor, wie Diffusion zur Elektrode, Adsorption an der Elektrode, Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Ion (Durchtritt durch Doppelschicht), Desorption von der Elektrode und Diffusion von der Elektrode. Sie werden in diesem Kapitel beschrieben.

5.3.1 Elektrolytwiderstand

Der Elektrolytwiderstand bzw. der Membranwiderstand in einer PEM-Brennstoffzelle R_{el} ist ein Widerstand für den Stromfluss durch den Elektrolyten. Der Elektrolytwiderstand ist ein bedeutender Faktor in der Impedanz einer elektrochemischen Zelle. In Impedanzmessungen mit 3-Elektroden Aufbau wird der Elektrolytwiderstand zwischen Gegen- und Referenzelektrode kompensiert. Allerdings muss der Elektrolytwiderstand zwischen Referenz- und

Arbeitselektrode im gebauten Zellmodell berücksichtigt werden. Im Prinzip ist der Widerstand einer ionischen Lösung von der Ionenkonzentration, der Art der Ionen, der Temperatur und der Zellgeometrie abhängig.

$$R_{el} = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (5.28)$$

Der Elektrolytwiderstand kann gemäß Gleichung 5.28 ausgedrückt werden, er ist proportional zur Dichte des Elektrolyten (ρ) und der Zellgeometrie. Anstatt ρ wird allgemein die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten (k) für die Berechnungen des Elektrolytwiderstandes verwendet (Gl. 5.29)

$$R_{el} = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow k = \frac{l}{RA} \quad (5.29)$$

wobei A die Fläche und l die Länge im Elektrolyten ist.

Die k -Werte sind für bestimmte Elektrolytlösungen tabelliert. Für alle anderen Fälle können sie aus den spezifischen Ionenleitfähigkeiten berechnet werden. Die Elektrolytleitfähigkeit ist der Kehrwert des Elektrolytwiderstands mit der Einheit Siemens pro Meter (S/m) bzw. $1 \text{ S} = 1/\Omega$. In einer elektrochemischen Zelle ist die Stromverteilung im Elektrolyt nicht gleichmäßig, was zu Problemen bei der Berechnung des Lösungswiderstandes führt.

In der realen Zelle wird oft der Ohmsche Widerstand (R_{Ω}) verwendet, der gemäß Gleichung 5.30 aus dem Durchtrittswiderstand (R_{ct}) und dem Elektrolytwiderstand (R_{el}) besteht. Der Durchtrittswiderstand (R_{ct}) ist der Widerstand für den Strom im Metall der Elektrode und der Zuführung zu den Elektroden.

$$R_{\Omega} = R_{el} + R_{ct} \quad (5.30)$$

5.3.2 Polarisationswiderstand

Das Potential der Zelle bei offenem Stromkreislauf (OCV – **O**pen **C**ircuit **V**oltage) ist normalerweise kleiner als der theoretische Wert. Wenn die Elektrode polarisiert wird, kann es zum Stromfluss über elektrochemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche kommen. Die Strommenge wird durch die Reaktionskinetik und Diffusion der Reaktanten kontrolliert, die zu bzw. von der Elektrode kommen.

Das Zellpotential steht über die Butler-Volmer-Gleichung für zwei durchtrittsbestimmte Reaktionen, nämlich die Anoden- und die Kathodenreaktion, gemäß Gleichung 5.31 in Beziehung zum Strom.

$$I = I_{korr} \left(10^{\frac{2,303(E-E_{OC})}{\alpha_a}} - 10^{\frac{-2,303(E-E_{OC})}{\alpha_k}} \right) \quad (5.31)$$

wobei:

I – gemessener Strom in der Zelle [A]

I_{korr} – Korrosionsstrom [A] bei äußerer Stromlosigkeit der Zelle

E_{oc} – OCV-Potential [V]

α_a – anodischer Durchtrittsfaktor [$V/dekade$]

α_k – kathodischer Durchtrittsfaktor [$V/dekade$]

Wenn $E - E_{oc}$ sehr klein ist, erhält man bei linearer Entwicklung der Exponentialterme den Korrosionsstrom gemäß Gleichung 5.32

$$I_{korr} = \frac{\alpha_a \cdot \alpha_k}{2,303 \cdot (\alpha_a + \alpha_k)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (5.32)$$

wobei R_p als Polarisationswiderstand bezeichnet wird.

5.3.3 Durchtrittswiderstand

Der Durchtrittswiderstand (R_{ct}) ist ein Widerstand, der mit dem Ladungsübertragungsmechanismus verbunden ist, d.h. ein Widerstand für den Elektronen- und Ionendurchtritt an der Elektrodengrenzfläche. Im Gegensatz zum Polarisationswiderstand ist der Durchtrittswiderstand nur durch eine elektrochemische Reaktion kontrolliert und es besteht kein Mischpotential, sondern eine einzelne Reaktion im Gleichgewicht. Den Durchtrittswiderstand erklärt man als partielle Ableitung der Faraday'schen Stromdichte (j_F) nach dem Potential (E) (Gl. 5.33).

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial j_F}{\partial E} \right)^{-1} \quad (5.33)$$

Falls sich ein Metall im Kontakt mit dem Elektrolyten befindet, können die Metallmoleküle elektrolytisch im Elektrolyt aufgelöst werden (Gl. 5.34).



oder allgemein



Die Elektronen treten in das Metall und entsprechend die Metallionen in den Elektrolyten ein, d.h. Ladung wurde übertragen. Dieser Ladungsdurchtritt vollzieht mit einer gewissen Geschwindigkeit, die durch die Stromdichte gemessen wird. Die Geschwindigkeit hängt von der Reaktionsart, Temperatur, Konzentration der Reaktionsprodukte und vom Potential ab. Allgemein wird die Beziehung zwischen Potential und Strom entsprechend wie in Gleichung 5.36 beschrieben.

$$i = i_0 \cdot \left(\frac{C_O}{C_O^*} \cdot e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{C_R}{C_R^*} \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \quad (5.36)$$

wobei:

i_0 – Austauschstromdichte

C_O – Konzentration des Oxidationsmittels an der Elektrodenoberfläche

C_O^* – Konzentration des Oxidationsmittels im Bulk

C_R – Konzentration des Reduktionsmittels an der Elektrodenoberfläche

C_R^* – Konzentration des Reduktionsmittels im Bulk

F – Faraday-Konstante

T – Temperatur

R – Allgemeine Gaskonstante

α – Reaktionsordnung

n – Anzahl beteiligter Elektronen

η – Überspannung ($E - E_0$)

Die Überspannung (η) ist die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential und dem Gleichgewichtspotential der betreffenden Reaktion und beschreibt den Polarisationsgrad. Falls Reduktions- und Oxidationsmittelkonzentration im Bulk und an der Elektrodenoberfläche gleich sind ($C_O = C_O^*$ und $C_R^* = C_R$) wird Gleichung 5.36 zu Gleichung 5.37 vereinfacht. Das kann durch Minimierung der Diffusion, d.h. durch kontinuierliches Rühren des Elektrolyten geschehen.

Bei der Umsetzung von Gasen, die im Standardzustand (1atm oder 10^5 Pa) umgesetzt werden, kann man die Partialdruckabhängigkeit in die normierte Stromdichte (i_0^*) einbeziehen und erhält:

$$i = i_0^* \cdot \left(e^{\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \cdot \eta} \right) \quad (5.37)$$

i_0^* - Austauschstromdichte bei normalen Bedingungen.

Wenn die Überspannung sehr klein ist und die Zelle sich im elektrochemischen Gleichgewicht befindet, kann der Durchtrittswiderstand gemäß Gleichung 5.38 beschrieben werden.

$$R_{ct} = \frac{RT}{n F i_0} \quad (5.38)$$

Aus dieser Formel kann der Austauschstrom aus dem Durchtrittswiderstandes, $(du/di)_{i=0}$ bestimmt werden.

5.3.4 Diffusion – Warburg-Impedanz

Die Diffusion wird in einem Modell der elektrochemischen Zelle meistens als Warburg-Impedanz dargestellt. Diese Impedanz hängt stark von der Frequenz des AC-Signals ab, welches für die Impedanzmessung verwendet wurde. Im Hochfrequenzbereich ist die Impedanz relativ klein und steigt mit abnehmender Frequenz. Gleichung 5.39 beschreibt die Warburg-Impedanz.

$$Z_W = \sigma \cdot (j \cdot \omega)^{-1/2} \quad (5.39)$$

σ – Warburg-Koeffizient, abhängig von der Diffusionsfähigkeit der Spezies

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (5.40)$$

wobei:

D_O – Diffusionskoeffizient des oxidierten Partners des Redoxsystems

D_R – Diffusionskoeffizient des reduzierten Partners des Redoxsystems

C^* – Bulkkonzentration der diffundierenden Spezies (mol/cm^3)

Die Warburg-Impedanz in dieser Form gilt nur für eine Diffusionsschicht mit unendlicher Dicke. Bei begrenzter Diffusionsschichtdicke (z.B. bei erzwungener Konvektion) wird die Impedanz im Bereich niedriger Frequenzen gemäß Gleichung 5.41 beschrieben.

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} \cdot (1 - j) \cdot \tanh \left[\sigma \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (5.41)$$

wobei:

δ – Dicke der Nernst-Diffusionsschicht

D – Mittelwert des Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Spezies

Die so erhaltene Formel beschreibt die endliche Warburg-Impedanz. Die Vereinfachung von Gleichung 5.41 zur unendlichen Warburg-Impedanz (Gleichung 5.39) erfolgt, wenn die Frequenz sehr hoch ist ($\omega \rightarrow \infty$), bzw. die Dicke der Diffusionsschicht unbegrenzt wird ($\delta \rightarrow \infty$).

In der Praxis wurden zwei Sorten von Warburg-Impedanz bzw. *Finite Length Warburg* verwendet; die erste ist der sogenannte *Short Circuit* Terminus (Z_s) (Gleichung 5.42) und die zweite der *Open Circuit* Terminus (Z_o) (Gleichung 5.43).

$$Z_s = \frac{R_w \cdot \tanh[(j \cdot T_w \cdot \omega)^\varphi]}{(j \cdot T_w \cdot \omega)^\varphi} \quad (5.42)$$

$$Z_o = \frac{R_w \cdot \operatorname{ctnh}[(j \cdot T_w \cdot \omega)^\varphi]}{(j \cdot T_w \cdot \omega)^\varphi} \quad (5.43)$$

wobei:

R_w, T_w – Warburg-Parameter

$$T_w = \frac{\delta^2}{D_a} \quad (5.44)$$

D_a – Diffusionskoeffizient der Spezies a

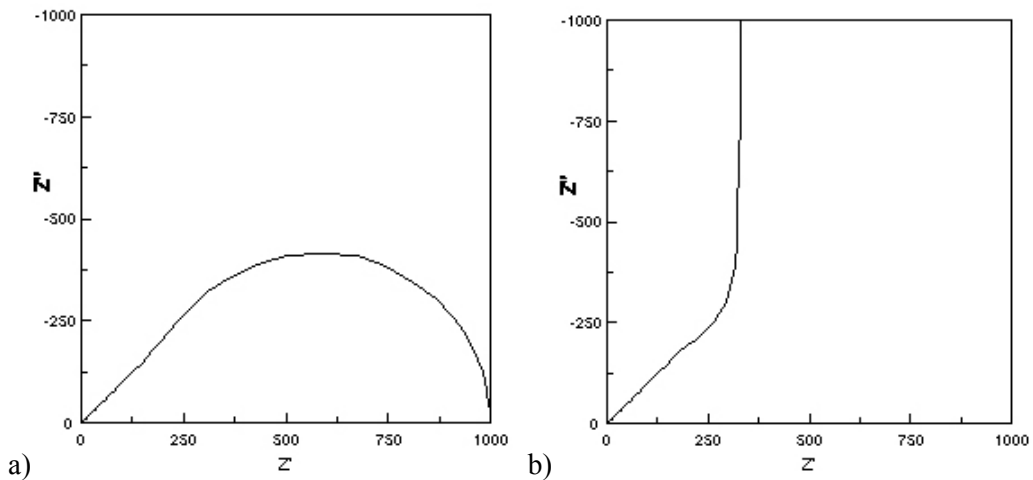


Abb. 5.11 Graphische Darstellung der Finite Length Warburg: *Short Circuit* Terminus (a) und *Open Circuit* Terminus (b), bei $R_W = 1000$, $T_W = 0.1$, $\varphi = 0.5$; Z' – Realteil und Z'' – Imaginärteil der Impedanz

Die Warburg-Impedanz im Fall des *Short Circuit* Terminus verhält sich bei tiefer Frequenz wie ein Widerstand und bei hoher Frequenz wie eine Gerade mit dem Anstieg von 0.5. Mit Zunahme des R_W – Parameters wird der Durchmesser des Halbkreises größer und entsprechend auch der Real-Teil der Impedanz. Bei reinem Diffusionsverhalten ist $\varphi = 0.5$ und nur bei der EIS-Auswertung wird diese Variable für das Simulation Rechnerprogramm freigegeben.

5.3.5 Diffusion – Nernst-Impedanz

Bei hohen Stromdichten kommt es zu einem zusätzlichen Abfall der Zellspannung. Dieser wird unter anderem durch Massentransportlimitierung verursacht. Vor der Phasengrenze fest/flüssig entsteht unter dem Einfluss von Konvektion eine hydrodynamische Grenzschicht, die Prandtl'sche Grenzschicht, innerhalb derer die Konvektionsgeschwindigkeit des Elektrolyten auf Null absinkt. Nach Nernst bildet sich innerhalb der Prandtl'schen Grenzschicht die Nernst'sche Diffusionsschicht der Dicke δ_N , dort findet der Stofftransport nur noch durch Diffusion statt. Dieser Sachverhalt gilt, sofern nicht die Elektrodenkinetik der geschwindigkeitslimitierende Teilprozess der Abscheidung ist, sondern die Geschwindigkeit des Nachtransportes von z.B. Sauerstoff oder Wasserstoff die elektrochemische Umsatzgeschwindigkeit in der Brennstoffzelle kontrolliert (Abb. 5.12). Im ruhenden Elektrolyten wird sich diese Diffusionsschicht theoretisch unendlich weit ausdehnen, so dass die Stromdichte aufgrund des stetig abnehmenden Konzentrationsgradienten gegen Null strebt. Tatsächlich wird die Dicke der Diffusionsschicht aber durch natürliche Konvektion begrenzt, dies führt zu einer stationären Stromdichte. Unsere Zelle umfasst nicht die Möglichkeit von

instationären Grenzschichten, die sich ins Unendliche ausdehnen könnten. Die Dicke der Elektrode ist auf ca. 50 μm begrenzt und die Höhe des Gasraums auf wenige mm. Daher wird der Grenzfall unendlicher Grenzschicht nicht behandelt.

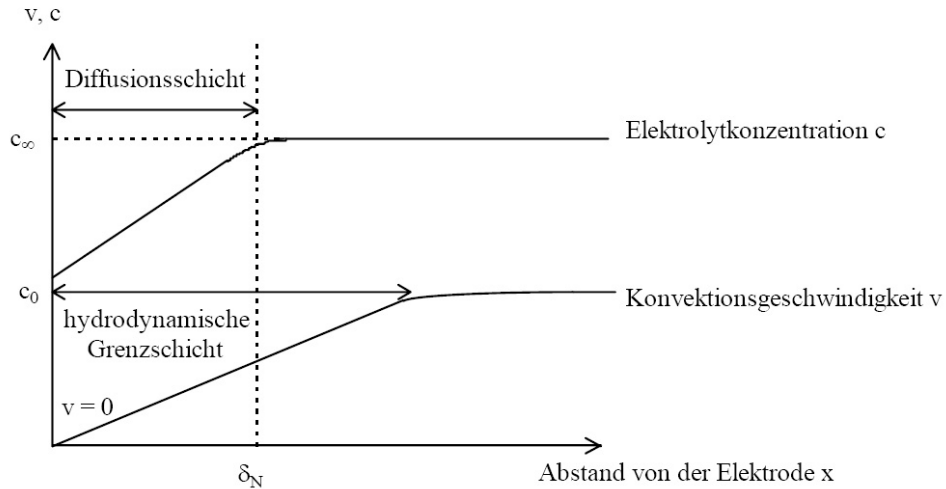


Abb. 5.12 Diffusionsschicht und hydrodynamische Grenzschicht einer stromführenden Elektrode

In H_2/O_2 -Zellen beruht die Massentransportlimitierung hauptsächlich auf ungenügendem Wassergehalt im Elektrolyten des Anodenkatalysators [9]. Bei der Verwendung von Luft als Kathodengas kann es in den untersuchten Zelltypen allerdings zu einer Massentransportlimitierung durch Sauerstoffverarmung in der Kathode kommen. Der Massentransport wird dann an der Kathode durch ein Nernst-Element beschrieben, wenn nur diffusiver Massentransport berücksichtigt wird. Die Impedanz bei endlicher Dicke der Diffusionsschicht wird als Nernst-Impedanz Z_N bezeichnet (Gl. 5.45).

$$Z_N = Z_W \cdot f_N(\omega) \quad (5.45)$$

wobei:

Z_W – Warburg Impedanz

$$f_N(\omega) = \tanh(\delta_N \sqrt{i\omega/D}) \quad (5.46)$$

Die explizite Rechnung in [10] zeigt den Realteil der Nernst-Impedanz R_N als (Gl. 5.47).

$$R_N = \frac{2RT \cdot \delta_N}{z^2 F^2 D \cdot c^0} \quad (5.47)$$

z – Durchtrittswertigkeit, 1

D – Diffusionskoeffizient

c^0 – Anfangskonzentration

Wenn das Wachstum der Nernstschen Diffusionsschicht durch konvektive Diffusion (rotierende Elektroden) oder die Filmdicke des Elektrolyten begrenzt wird, ist ein Gleichstromfluss möglich und der Imaginärteil der Diffusionsimpedanz geht für kleine Frequenzen gegen null.

Die Nernst-Impedanz Z_N lässt sich durch eine endliche Kombination von Widerständen und Kapazitäten beschreiben. Diese muss einen rein Ohmschen Strompfad aufweisen, einen rein kapazitiven und zumindest einen gemischten Pfad, um die 45°-Steigung im hohen Frequenzbereich darzustellen.

5.3.6 Doppelschichtkapazität

Die Doppelschichtkapazität (C_{dl}) resultiert aus der elektrochemischen Doppelschicht, die sich an der Grenzfläche zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt bildet. Die Doppelschicht besteht aus Ionen, die aus dem Elektrolyten stammen und sich vor der Elektrode anreichern. Diese Ionenladungen werden durch gleich große Überschussladungen positiver bzw. negativer Natur auf der Elektrode kompensiert. Diese Ladungstrennung ist relativ gering und ihr Abstand liegt im Angströmbereich. Durch die Ladungstrennung bildet sich an der Elektrodenoberfläche ein Kondensator aus. Für Metallelektroden im Elektrolyten kann eine Abschätzung der Kapazität etwa 30 μF pro 1 cm^2 Elektrodenfläche erreichen. Die Größe der Doppelschichtkapazität hängt von vielen Parametern ab, wie z.B. Elektrodenpotential, Temperatur, Ionenkonzentration, Ionenart, Oxidschicht, Elektrodenrauigkeit, Verunreinigungen, usw..

Die Doppelschichtkapazität kann, ähnlich wie der Durchtrittswiderstand, als partielle Ableitung der Ladungsdichte (σ_E) an der Elektrode mit Bezug auf das Grenzflächenpotential (E_{GF}) bestimmt werden (Gl. 5.48).

$$C_{dl} = \left(\frac{\partial \sigma_E}{\partial E} \right)_{T,p,\mu} \quad (5.48)$$

wobei:

T – Temperatur

p – Druck

μ – chemisches Potential

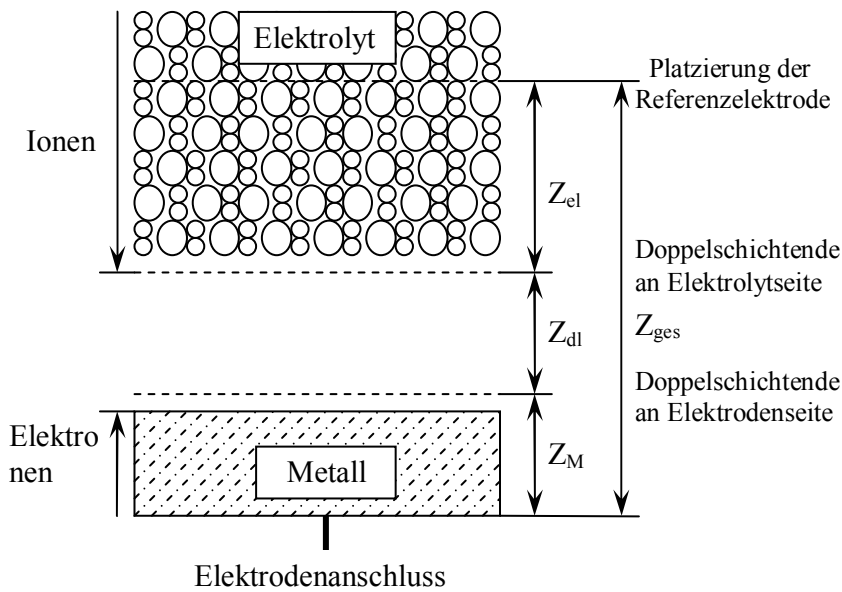


Abb. 5.13 Graphische Darstellung einer Doppelschicht zwischen Metallelektrode und Elektrolyt

Die Kapazität einer Doppelschicht kann sich mit der Variation der Frequenz ändern. Dieses Phänomen kann für die Interpretation der EIS-Messungen verwendet werden. Die Kapazitätsänderung liefert Informationen über die Oberflächengröße, die für den Elektrolyt zugänglich ist [11,12]. Die Kapazität im hohen Frequenzbereich entspricht der äußeren Elektrodenfläche, die wiederum von Korngrenzen und von anderen Zwischenpartikelphänomenen abhängig ist. Der Bereich niedriger Frequenzen stellt die Prozessabläufe im Inneren der Elektrode dar und hängt normalerweise von der Porengrößenverteilung und der Ionentransportgeschwindigkeit durch die poröse Elektrode ab.

5.3.7 Constant phase element (CPE)

Impedanzen, die lediglich aus den Grundelementen Widerstand, Kapazität und Induktivität aufgebaut sind, erzeugen eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom, die von der Frequenz abhängig ist. In der EIS werden aber Elemente beobachtet und zur Beschreibung der Elektrodenimpedanzen benötigt, die unabhängig von der Frequenz eine konstante Phasendrehung liefern (Ang. *constant phase element* – CPE). Das CPE wird durch Gleichung 5.49 beschrieben.

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (5.49)$$

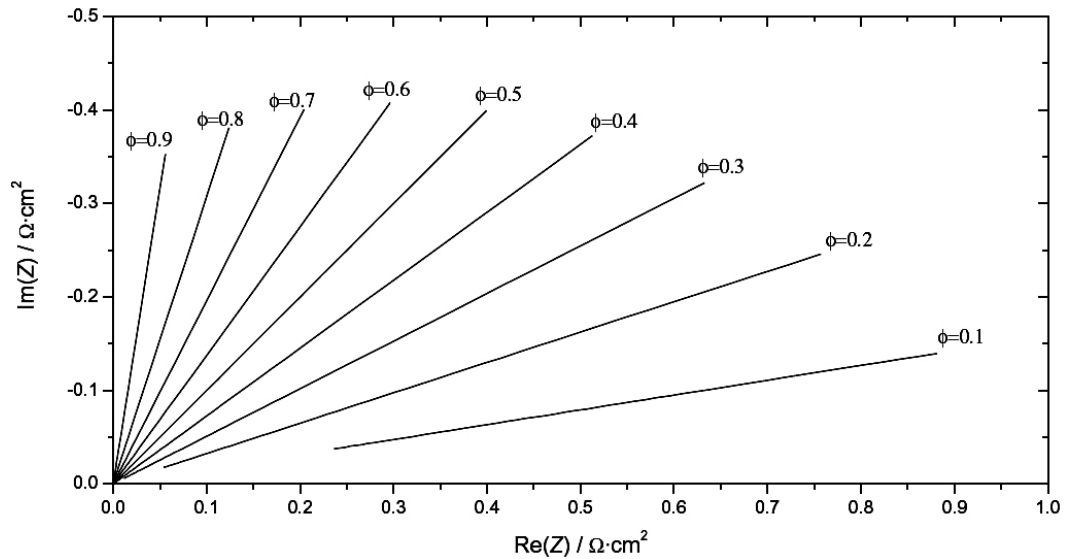


Abb. 5.14 Impedanzdarstellung CPE bei Variation des Parameters φ bei Frequenzen von 0,5 Hz bis 25 kHz ($A = 1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-\varphi}$)

Das CPE kann als ein idealer Widerstand bezeichnet werden, wenn die Konstante $A = R$ und $\varphi = 0$ ist. Wenn dieses Element als ein idealer Kondensator fungieren soll, sind die Werte für $A = 1/C$ und $\varphi = 1$. Für eine ideale Induktivität sind die Werte entsprechend $A = L$ und $\varphi = -1$. Falls $\varphi = 0,5$ wird, kann es mit dem Warburg-Element verbunden werden. Im Prinzip wird die Impedanz vom CPE zur Beschreibung des Doppelschichtladungsverlaufs einer unregelmäßigen Elektroden-schicht verwendet. In einer realen Zelle verhält sich die Doppelschichtkapazität oft wie ein CPE und nicht wie ein Kondensator. Daher kann sie nicht über eine reine Kapazität dargestellt werden. Die genaue physikalische Bedeutung des CPE mit $\varphi \neq -1, 0, 0,5$ und 1 wurde definiert und in der Literatur mehrmals beschrieben [13-22]. Von den vielen vorgestellten Theorien über nicht-ideales Verhalten der Doppelschichtkapazität wurde allerdings keine als universell akzeptiert. Deswegen kann der Exponent φ einfach als eine empirische Konstante verwendet werden, ohne weiter die physikalischen Grundlagen zu hinterfragen.

5.3.8 Virtuelle Induktivität

In der EIS-Messung einer elektrochemischen Zelle werden bei hohen Frequenzen häufig positive Phasenwinkel beobachtet. Vermutlich sind adsorbierte Reaktanten für diese Erscheinung verantwortlich. Sowohl Adsorptionsprozesse als auch elektrochemische Reaktionen hängen vom Potential ab und können ähnlich wie eine induktive Phasenverschiebung des Zellstroms wirken. Außerdem kann das System durch inhomogene Stromverteilung, Induktivität der Messleitungen oder Ungenauigkeiten des Potentiostats beeinflusst werden.

5.4 EIS-Spektrum

Bei der EIS-Untersuchung kann das gemessene Spektrum auf kleinere Bereiche aufgeteilt werden, die einzelne Halbzellelemente bzw. Reaktionen bezeichnen. Im Prinzip kann eine elektrochemische Halbzelle aus vier Bestandteilen bestehen (Abb. 5.15a). Der erste wird normalerweise nur als Widerstand, bzw. Widerstand mit Induktivität bezeichnet, was einem Widerstand von Kabeln und elektrischen Verbindungen entspricht. Das Elektrolytmodell besteht aus einer Kapazität (C_{el}) und einem Widerstand (R_{el}). Der dritte Teil umfasst den Ladungstransfer und wird durch eine Doppelschichtkapazität (C_{dl}) und einen Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) beschrieben. Der letzte Teil wird durch Massentransportkapazität und Massentransportimpedanz beschrieben. Im dritten und vierten Teil des Modells steht ω in der Abbildung, d.h. sie sind frequenzabhängig.

Die Abbildung 5.15b zeigt die EIS-Messung einer elektrochemischen Halbzelle dargestellt im Nyquist-Plot. Die Messung kann in drei Halbkreise geteilt werden, die dem Hoch-, Mittel- und Niederfrequenzbereich entsprechen. Der Halbkreis des hohen Frequenzbereichs von über 1 kHz bezeichnet die PEM-Membran, bzw. Ohmsche Prozesse. In diesem Fall ist der Elektrolytwiderstand von der Membrandicke und der Temperatur abhängig, aber nicht vom Strom. Zu beachten ist die Widerstandsabnahme mit steigender Temperatur, was typisch für alle Ionenleiter ist. Die Kapazität (C_{el}) in diesem Bereich hängt mehr von der Membrandicke und nicht so stark, wie bei einer geometrischen Kapazität (C_g) erwartet, von der effektiven Fläche ab, die relativ einfach aus der Messung berechnet werden kann (Gl. 5.50) [23-24]. Notwendige Informationen sind der Elektrolytwiderstand (R_{el}) und die Frequenz (f) bei Minimum dieses Halbkreises.

$$C_g = \frac{R_{el}}{2\pi f} \quad (5.50)$$

Der Bereich mit mittlerer Frequenz bezeichnet die elektrokatalytische Aktivität des Katalysators (Ladungstransferprozesse) und ist vom Anodenpotential abhängig. Bei steigendem Überpotential wird der entsprechende Widerstand sinken. Dieser Parameter kann zur Beschreibung der Methanoloxidationskinetik verwendet werden. Um so kleiner der Halbkreis ist, desto besser ist der Katalysator. Bei einer Untersuchung von verschiedenen Brennstoffzellkatalysatoren kann eine schnelle Aussage über die Anode erhalten werden.

Der letzte Halbkreis im niedrigen Frequenzbereich liegt unter einigen Hz und zeigt die Limitierung des Massentransports, besonders Diffusion von Reaktantgasen und erzeugtem Wasser. Diese Diffusion tritt sehr häufig auf, wenn die Grenzfläche zwischen Elektrode,

Membran und Gasphase feucht wird. Die Bildung einer dünnen Wasserschicht verhindert den unmittelbaren Zugang von gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff zum Katalysator, die beide gelöst und mittels Diffusionstransport an die Elektrodenoberfläche gelangen können. Der Widerstand in diesem Bereich steigt, wenn Durchfluss oder Konzentration des Brennstoffs reduziert werden. Optimale Arbeitsbedingungen werden für diesen Halbkreis erhalten, wenn die entsprechende Kapazität sehr groß und der Widerstand möglichst klein wird.

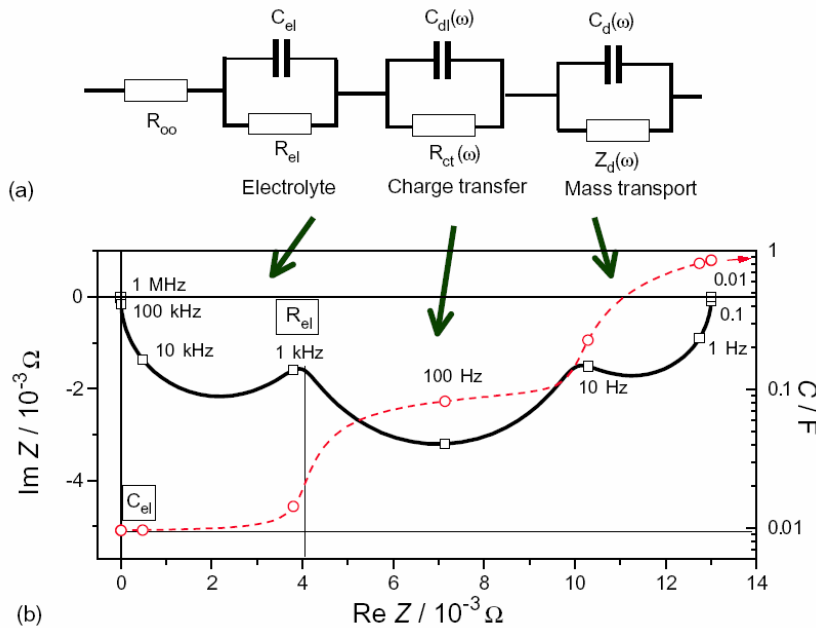


Abb. 5.15 Modell einer elektrochemischen Halbzelle (a) und die entsprechende EIS-Messung (b) in einem Nyquist-Plot dargestellt [12]

5.4 EIS-Modelle

Zur Interpretation von EIS-Messungen muss ein Modell (elektrisches Ersatzschaltbild) gefunden werden, das möglichst genau einzelne Elemente und Reaktionen in der Zelle beschreibt. Dabei müssen viele Faktoren berücksichtigt werden. Die Änderung des Brennstoffs oder die Vergiftung durch Kohlenmonoxid können u.a. zur Veränderung der grundlegenden Prozesse führen. Unter Umständen muss ein neues Modell gefunden werden, welches alle notwendigen Informationen enthält. Ein weiteres Problem besteht in der Anzahl möglicher Modelle, mit denen dieselbe Messung beschrieben werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Modelle aus der Literatur verwendet, modifiziert und verglichen, um die beste Anpassung zu erhalten. Bei allen Modellen wurde ein sogenannter χ^2 - Parameter berücksichtigt, um den Anpassungsgrad zu vergleichen.

Ein vereinfachtes Modell [25] der gesamten Brennstoffzelle ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Es besteht aus Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten aller Verbindungen sowie den Kabeln, der Membran, Anode und Kathode mit den porösen Elektroden (links). Das Modell kann aber vereinfacht werden, wie in Abbildung 5.16 (rechts) gezeigt.

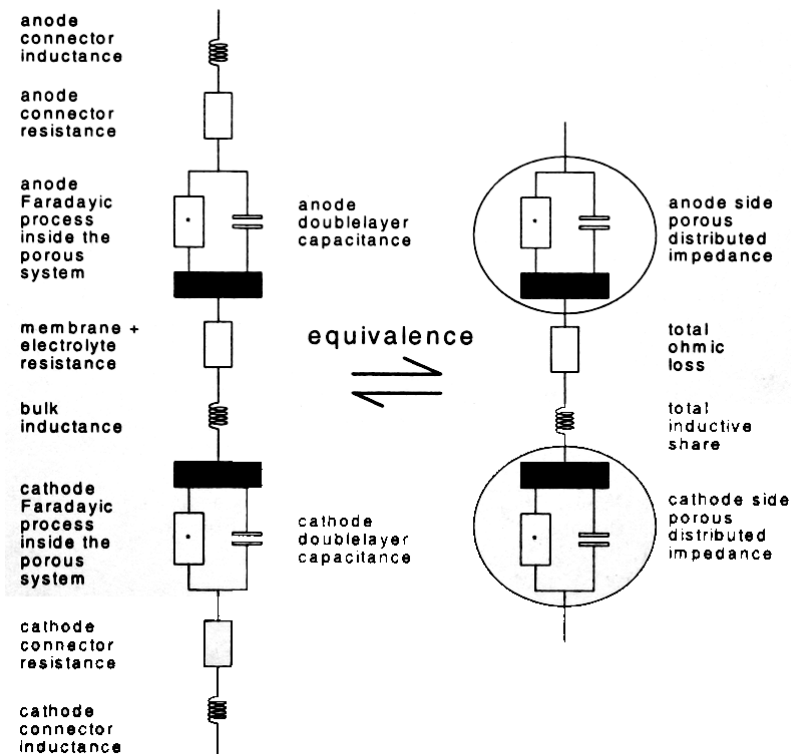


Abb. 5.16 Modell einer kompletten elektrochemischen Zelle mit Anschlüssen [25]

5.4.1 Basis-Modell

Eine elektrochemische Zelle besteht im Prinzip aus zwei Elektroden, die sich im Elektrolyt befinden. Genau so einfach kann das Modell aufgestellt werden (Abb. 5.17). Im allgemeinen besteht das Zellmodell aus dem Ohmschen Widerstand (R_Ω), einem Durchtrittswiderstand (R_{ct}), der gesamten Zellkapazität (C_{ges}) und einer Warburg-Impedanz (W). Die gesamte Kapazität (C_{ges}) ist aber von dem Elektrolyten abhängig und wahrscheinlicher als die geometrische Kapazität der Zelle. Der Elektrolytwiderstand ist in diesem Modell Ohmsch im Metallwiderstand enthalten. Die Warburg-Impedanz entspricht der Stofftransporthemmung, die in der Zelle auftritt.

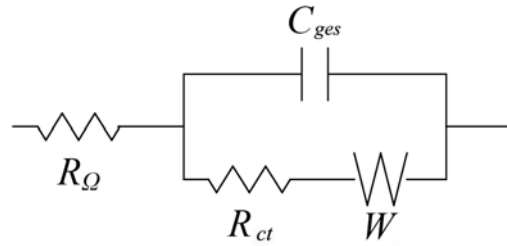


Abb. 5.17 Einfaches Modell einer elektrochemischen Zelle

Dieses Modell ist für die EIS-Untersuchung nicht ausreichend, weil es zu wenig Informationen über elektrochemische Prozesse in der Zelle enthält. In der Zelle ablaufende Reaktionen sind für beide Elektroden unterschiedlich. Um die Zelle besser zu beschreiben, sollte jede Elektrode durch ein eigenes Modell ersetzt werden. Das Modell wird dennoch nicht zu kompliziert, weil manche Elemente vernachlässigt werden können, wie in Abbildung 5.18 dargestellt. An der Anode ist die Diffusion sehr schnell und deshalb ist die Warburg-Impedanz im Gegensatz zur Kathode (W_c) vernachlässigbar. Die Anode besteht hier aus einer Kapazität (C_l), die aus der Gesamtkapazität herausgerechnet wurde und aus einem Durchtrittswiderstand (R_{ct}). An der Kathode ist der Widerstand relativ klein und kann vernachlässigt werden, dazu wird die Doppelschichtkapazität (C_{dl}) verwendet und die Warburg Impedanz (W_c).

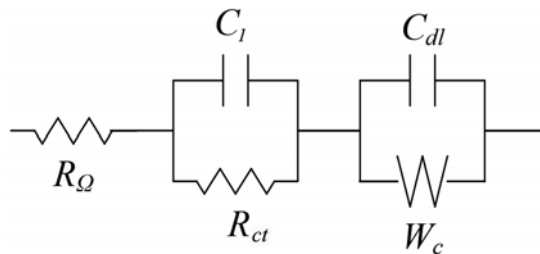


Abb. 5.18 EIS-Modell der Zelle mit den beschriebenen Elektroden (Anode links, Kathode rechts)

5.4.2 Modelle aus der Literatur

Die in Literatur aufgeführten Modelle können grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden: Modelle der gesamten Brennstoffzelle und spezifische Membranmodelle. Die spezifischen Membranmodelle unterscheiden sich durch die Untersuchungsmethode, d.h. die MEA bzw. der Elektrolyt wurde nicht in einer Brennstoffzelle unter normalen Betriebsbedingungen untersucht.

5.4.2.1 Modelle von Andreaus et al.

In der Arbeit von Andreaus et al. [26] wurden zwei vereinfachte Modelle vorgestellt. Das erste ist ein Modell der gesamten Zelle (Abb. 5.19). Es besteht aus einem Membranwiderstand (bezeichnet als R_Ω), einer Doppelschichtkapazität (C_{dl}), einem Ladungsdurchtrittswiderstand ($R_{ct, total}$) und einer Nernst-Impedanz (Z_D).

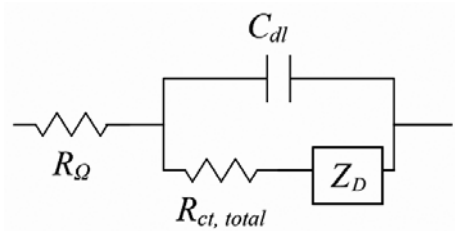


Abb. 5.19 EIS-Modell der gesamten Zelle nach Andreaus et al. [26]

Das Modell in Abbildung 5.20 enthält gleiche Elemente wie im vorherigen Modell. Der Unterschied besteht in der Beschreibung der gesamten Zelle nur durch die Kathode. Außerdem wurde eine Warburg- statt einer Nernst-Impedanz für die Beschreibung der Diffusion verwendet.

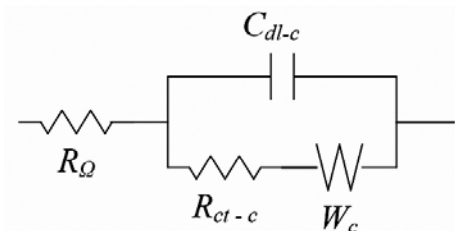


Abb. 5.20 EIS-Modell der Kathode nach Andreaus et al. [27]

5.4.2.2 Modelle von Ciureanu et al.

Sehr interessant sind auch die Modelle, die von Ciureanu et al. [28-30] beschrieben wurden. Seine Arbeiten konzentrieren sich im Prinzip auf die Anodenreaktion. Das erste vorgestellte Modell beschreibt die Impedanz der Anode und der Membran in der Brennstoffzelle (Abb. 5.21). Für die Untersuchung wurde die Zelle auf beiden Elektroden mit Wasserstoff versorgt. Das Modell kann zur Beschreibung von Grenzflächenprozessen bei OCV (Open Circuit Voltage) der Zelle in Anwesenheit von adsorbiertem CO an der Test-Elektroden verwendet werden, da der Verlauf für Elektroden mit Adsorptionsphänomen typisch ist. In diesem Fall ist die Gegenelektrode praktisch nicht polarisierbar und besitzt für beliebige Zellspannungen

immer nahe zu die gleiche Impedanz, die außerdem sehr klein ist. Das Modell der Test-Elektroden kann in zwei Teile zerlegt werden: Hochfrequenzteil mit Ohmschem Widerstand (R_Ω) und Ladungsdurchtrittswiderstand (R_{ct}) mit Doppelschichtkapazität (C_{dl}), die dem Ladungstransfer an der Elektrodengrenzfläche entsprechen, und dem Niederfrequenzteil mit Widerstand (R_I) und Kapazität (C_I), geltend für die adsorbierten Spezies.

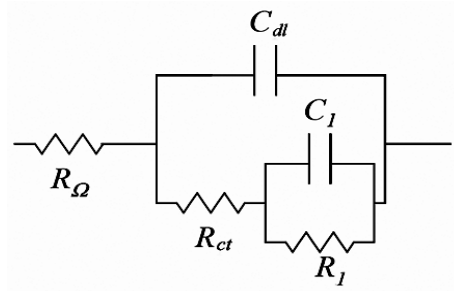


Abb. 5.21 EIS-Modell der Brennstoffzelle mit H_2/H_2 -Versorgung nach Ciureanu et al. [28-30]

Weil die Oberfläche für den Ladungstransfer und die Adsorption nicht homogen genug ist, wurden die Doppelschichtkapazität (C_{dl}) und die Kapazität (C_I) adsorbierter Spezies durch Konstantphasenelemente (C_{dl-CPE} , C_{I-CPE}) ersetzt (Abb. 5.22). Die Verwendung von Konstantphasenelementen führt zu besseren Ergebnissen bei der EIS-Modellanpassung.

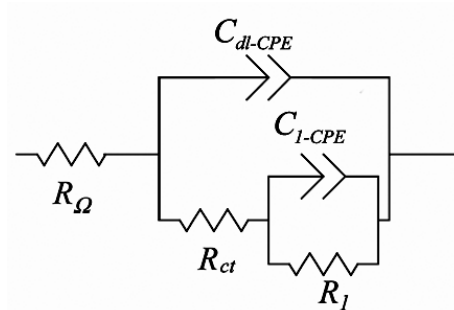


Abb. 5.22 EIS-Modell der Brennstoffzelle mit H_2/H_2+CO -Versorgung nach Ciureanu et al. [28-30]

Um die Prozesse der CO-Vergiftung an der Anode zu beschreiben und zu simulieren, wurde das Modell aus Abbildung 5.22 mit zwei neuen Elementen erweitert. Der neue Teil des Modells besteht aus einer Kapazität (C_2) und einem Widerstand (R_2), die die oxidative Entfernung von Kohlenmonoxid beschreiben (Abb. 5.23). Man sollte beachten, dass die Kapazität (C_2) negative Werte hat. Das ist für Systeme zu erwarten, in denen die CO-Bedeckung mit steigendem Potential sinkt.

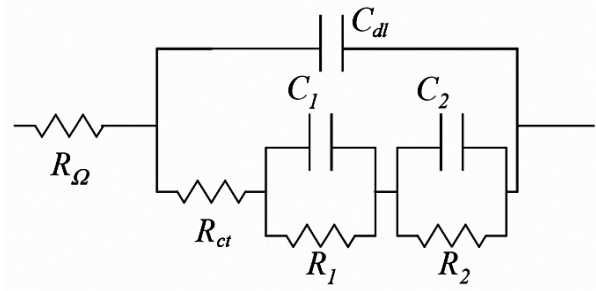


Abb. 5.23 Verbessertes EIS-Modell der Brennstoffzelle mit H_2/H_2+CO -Versorgung nach Ciureanu et al. [28-30]

5.4.2.3 Modelle von Schiller und Wagner

Schiller et al. [31-32] und Wagner et al. [33] stellten ein EIS-Modell zur Beschreibung der Zelle in normalem Betrieb und mit CO-Vergiftung vor (Abb. 5.24). Das Modell ist über die serielle Verbindung aller Zellelemente dargestellt. Die Induktivität (L) entspricht der Induktivität der Kabel und Verbindungen, der Widerstand (R_m) ist dem Membranwiderstand zugeteilt. Anode und Kathode bestehen entsprechend aus Doppelschichtkapazitäten ($C_{dl-a,CPE}$, $C_{dl-c,CPE}$) und Ladungsdurchtrittswiderständen (R_{ct-a} , R_{ct-c}). An der Anode wurde zusätzlich eine Impedanz (Z_N), zur Beschreibung der begrenzten Diffusion, eingeführt.

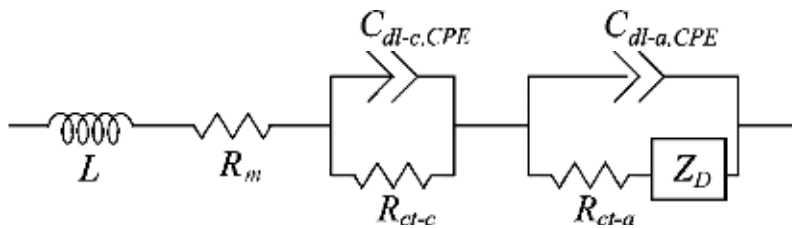


Abb. 5.24 EIS-Modell der Zelle in normalem Betrieb und mit CO-Vergiftung nach Schiller [31-32] und Wagner [33]

Die EIS-Messung im Nyquist-Plot einer Brennstoffzelle mit CO-Vergiftung an der Anode zeigt oftmals positive Werte im Imaginärteil der Impedanz ($Im|Z|$). Um diesen Effekt zu beschreiben, wurde das Modell aus Abbildung 5.24 modifiziert. Die Induktivität (L) wurde entfernt und der Anodenteil um eine parallel angeschlossene Relaxationsimpedanz erweitert (Abb. 5.25). Die Relaxationsimpedanz wurde hier als serielle Verbindung von Relaxationwiderstand (R_K) und Pseudoinduktivität (L_K) gekennzeichnet. Die Pseudo-Induktivität (L_K) kann gemäß Gleichung 5.51 berechnet werden.

$$L_K = \tau_K \cdot R_K \quad (5.51)$$

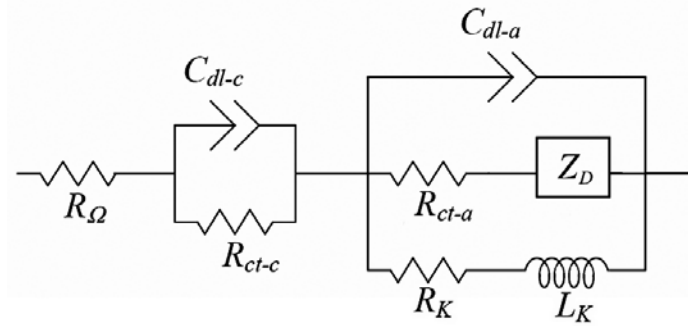


Abb. 5.25 EIS-Modell der Zelle mit CO-Vergiftung nach Wagner [34]

Die oben beschriebenen Modelle zeigen nur einen Ausschnitt der in der Praxis verwendeten Ersatzschaltbilder zur Beschreibung von Elementen und Reaktionen in einer Brennstoffzelle. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Kombinationen von, in diesem Kapitel, vorgestellten Modellen ausprobiert. Es ist unmöglich ein universelles Modell für die Messungen zu verwenden, die mit verschiedenen Brennstoffen oder Zellpotentialen durchgeführt wurden.

Literaturverzeichnis

1. T. Zajt, „Metody Woltamperometryczne i Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna“, Gdansk (Polen) 2001, ISBN 83-88836-35-8
2. http://de.wikipedia.org/wiki/Ohmsches_Gesetz – *Internet*
3. J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York, 1987, ISBN 0-471-83122-0
4. <http://www.solartronanalytical.com/technicalsupport> – *Internet*
5. M. Sluyters-Rehbach, „Impedances of Electrochemical Systems : Terminology , Nomenclature and Representation Part I: Cells with Metal Electrodes and Liquid Solution“, Pure & Applied Chem. , 66, 9, 1994, 1831-1891
6. A. Primer, Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer, Gamry Instruments, Warminster 2005
7. A. Lasia, „Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application“, Modern Asp. Electrochem, 32, New York 1999, 143-248
8. IM6 Owner's Manual, „ Impedance Spectrum Analyser Universal Electrochemical Interface“, Zahner Meßtechnik, Kronach 1998
9. E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, „Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells“, J. Electrochem. Soc., 135(9), 1988, 2209– 2214
10. H. Gerischer, „Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom“, Z. Phys. Chem. NF 1, 1954, 278-285

11. S. Trasatti, P. Kurzweil, „Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores: potential use for platinum metals“, *Platinum Met. Rev.*, 38, 1994, 46-56
12. P. Kurzweil, H.-J. Fischle, „A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy“, *J. Power Sources*, 127, 2004, 331-340
13. G.L. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, „The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element“, *J. Electroanal. Chem.*, 176, 1984, 275-295
14. P. Zoltowski, „On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour“, *J. Electroanal. Chem.*, 443, 1998, 149-154
15. F.H. Van Heuveln, „Analysis of Nonexponential Transient Response Due to a Constant Phase Element“, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (12), 1994, 3423-3428
16. A. Sadkowsky, „Time Domain Responses of Constant Phase Electrodes“, *Electrochim. Acta*, 38, 14, 1993, 2051-2054
17. G. Lang, K.E. Heusler, „Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour“, *J. Electroanal. Chem.*, 457, 1998, 257-260
18. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and Paulo Roberto Bueno, „Theoretical models of ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion“, *J. Electroanal. Chem.*, 475, 1999, 152-163
19. J.C. Wang, „Impedance of a Fractal Electrolyte-Electrode Interface“, *Electrochim. Acta*, 33, 5, 1988, 707-711
20. W.H. Mulder, J.H. Sluyters, „Tafel currents at fractal electrode connection with admittance spectra“, *J. Electroanal. Chem.*, 285, 1990, 103-115
21. W.H. Mulder, J.H. Sluyters, „An Explanation of Depressed Semi-Circular Arcs in Impedance Plots for Irreversible Electrode Reactions“, *Electrochim. Acta*, 33, 3, 1988, 303-310
22. T.C. Halsey, M. Leibig, „The Double Layer Impedance at a Rough Electrode: Random Walk Method“, *Electrochim. Acta*, 36, 11/12, 1991, 1699-1702
23. J.T. Mueller, P.M. Urban, „Characterisation of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy“, *J. Power Sources*, 75, 1998, 139-143
24. S. Ahn, B.J. Tatarchuk, „Air Electrode: Identification of Intraelectrode Rate Phenomena via AC Impedance“, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1995, 4169
25. F. Richter, C.-A. Schiller, N. Wagner, „Current Interrupt Technik – Measuring low impedances at high frequencies“, *Electrochem. Appl.*, 1, 2002, 1-6
26. B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, „Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy“, *Electrochim. Acta*, 47, 2002, 2223-2229

27. B. Andreaus, G.G. Scherer, „Proton-conducting polymer membranes in fuel cells – humidification aspects“, Solid State Ionics, 168, 3-4, 2004, 311-320
28. M. Ciureanu, H. Wang, Z. Qi, „Electrochemical Impedance Study of Membranes – Electrode Assemblies in PEM Fuel Cells. II. Electrooxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Pt/Ru Based Gas Diffusion Electrodes“, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 9645-9657
29. M. Ciureanu, H. Wang, „Electrochemical impedance study of anode CO –poisoning in PEM fuel cells“, J. New Mat. Electrochem. Sys., 3, 2000, 107-119
30. M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, „PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy“, Catal. Today, 82, 2003, 195-206
31. C.-A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, „Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning“, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 2001, 2113-2116
32. C.-A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, „Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time“, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 2001, 374-378
33. N. Wagner, M. Schulze, „Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt-Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC)“, Electrochim. Acta, 48, 2003, 3899-3907
34. N. Wagner, E. Gülzow, „Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in membrane fuel cells“, J. Power Sources, 127, 2004, 341-347